

Proyecto Fin de Carrera

Conversión de compuestos de azufre (CS_2 y COS) en procesos de combustión

Autor/es

Marta Cebrián Sánchez

Director/es y/o ponente

María Abián Vicén

M^a Ujué Alzueta Anía

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Marzo, 2013

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer enormemente todo el apoyo recibido por mi directora de proyecto María Abián. Muchas gracias por tu paciencia, explicaciones y constante apoyo porque sin todo ello la realización de este proyecto hubiera sido imposible y porque sobre todo has contribuido enormemente en mi aprendizaje y en mi ánimo, sobre todo en esos días en los que las cosas no salen a la primera.

Mostrar también mi profundo agradecimiento a Doctora M^a Ujué Alzueta por su gran interés, supervisión y por los excelentes consejos brindados durante todo el desarrollo de este proyecto. No quisiera olvidarme del resto de los miembros del departamento, en especial de Fabiola, que siempre que he necesitado cualquier cosa me han prestado su ayuda. Gracias a todos por el buen ambiente de trabajo que he podido disfrutar durante toda la realización de mi proyecto.

Quiero dar un especial agradecimiento a mis padres, Nieves y Fernando por su apoyo y consejos, sin ellos no habría podido llegar hasta aquí y a mi hermano, Pedro, que tantos buenos consejos me ha dado. Por último a todos mis amigos, especialmente a Isabel, gracias por haber estado ahí en todo momento y haber hecho que guarde un montón de buenos momentos y recuerdos de todos estos años.

Zaragoza, Marzo 2013

Conversión de compuestos de azufre (CS₂ y COS) en procesos de combustión

Resumen

Los procesos de combustión son la base para la producción de las principales formas de energía utilizadas en la actualidad. Por lo que la optimización de dichos procesos es fundamental tanto para aprovechar al máximo las reservas no renovables de combustible, como para reducir al máximo las emisiones a la atmósfera de gases contaminantes. El azufre, tanto de origen orgánico como inorgánico, es uno de los principales contaminantes de la atmósfera generado en procesos de combustión, responsable de problemas medioambientales tales como la lluvia ácida. El SO₂ es el contaminante de azufre más abundante, y por tanto el más estudiado. Sin embargo éste no es el único producto azufrado generado por la industria. Otros compuestos menos conocidos como el sulfuro de carbono (CS₂) o el sulfuro de carbonilo (COS), son compuestos intermedios generados a partir de la oxidación de azufre presente en el combustible o en las materias primas, y pueden también ser emitidos a la atmósfera incrementando la cantidad de azufre presente en el aire. Así, es fundamental el estudio y conocimiento del mecanismo de conversión a través del cual se produce la reacción de estos compuestos, tanto para conocer las consecuencias que su emisión puede tener en el medio ambiente como para buscar métodos para reducir la cantidad emitida.

En este contexto, resulta de gran interés el estudio experimental, en condiciones de laboratorio controladas, de la oxidación de CS₂ y COS. En este trabajo, dicho proceso ha sido estudiado en un reactor de cuarzo, flujo pistón, a presión atmosférica, en el intervalo de temperaturas desde temperatura ambiente a 1100 °C. Las diferentes condiciones de estequiometría (aire/combustible) estudiadas han sido variadas desde condiciones muy oxidantes ($\lambda=20$), oxidantes ($\lambda=2$), estequiométricas ($\lambda=1$), reductoras ($\lambda=0,7$), hasta muy reductoras ($\lambda=0,2$). Además, se ha analizado la posible interacción de cada compuesto (CS₂ y COS) con NO, contaminante generalmente presente en las cámaras de combustión. Los resultados experimentales obtenidos en las diferentes condiciones de operación han servido para validar un modelo cinético-químico de reacción que se está desarrollando, en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), con la finalidad de que pueda ser usado para simular un amplio intervalo de condiciones de operación.

Los principales resultados obtenidos muestran que el CS₂ es más reactivo que el COS, reaccionando a menores temperaturas. Los principales productos que se han obtenido en la oxidación de CS₂ son SO₂, CO, CO₂ y el intermedio de reacción COS. En el caso del COS se han identificado los mismos productos de reacción que en el caso del CS₂ (SO₂, CO y CO₂). Analizando la influencia de las diferentes variables de operación cabe destacar la importante influencia de la estequiometría aire/combustible de forma que conforme aumenta el contenido de oxígeno en la corriente de entrada al reactor, la reacción de oxidación de ambos compuestos se ve favorecida, comenzando dicha reacción a menores temperaturas. Por otra parte, la presencia de NO en la corriente de entrada al reactor desplaza el inicio de la reacción de oxidación de CS₂ y COS a mayores temperaturas que en ausencia de NO. No obstante, no se ha observado una reducción neta de NO. Por último, se ha comprobado que los datos experimentales se ajustan en general de manera satisfactoria a los predichos por el mecanismo cinético-químico propuesto, permitiendo identificar los principales caminos de reacción involucrados en el proceso.

Índice de la Memoria

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1 Disulfuro de carbono.....	3
2.2 Sulfuro de carbonilo.....	3
2.3 Problemas medioambientales SO ₂	4
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	5
3.1 Descripción del sistema experimental.....	5
3.2 Condiciones experimentales.....	6
4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	8
4.1 Oxidación de CS ₂	8
4.1.1 Influencia de la temperatura.....	8
4.1.2 Influencia de la relación estequiométrica.....	10
4.1.3 Influencia de la presencia de NO.....	13
4.2 Oxidación COS.....	18
4.2.1 Influencia de la temperatura.....	18
4.2.2 Influencia de la relación estequiométrica.....	20
4.2.3 Influencia de la presencia de NO.....	22
4.3 Comparación del proceso de oxidación CS ₂ y COS.....	26
5. CONCLUSIONES.....	28
6. BIBLIOGRAFÍA.....	29

Índice de los Anexos

Anexo A: Estudio bibliográfico

A.1 INTRODUCCIÓN.....	A.1
A.2 EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.....	A.2
A.2.1 Estudios realizados sobre la influencia de la contaminación en la salud humana: Proyecto EMECAS.....	A.2
A.2.2 Efectos sobre los ecosistemas.....	A.3
A.2.3 Efectos sobre los materiales.....	A.3
A.3 SO _x	A.3
A.4 COMPUESTOS DE AZUFRE (CS ₂ y COS).....	A.7
A.4.1 CS ₂	A.7
A.4.2 COS.....	A.9
A.5 PROCESOS DONDE SE HAN ESTUDIADO LOS COMPUESTOS DE AZUFRE (CS ₂ y COS).....	A.10
A.6 NO _x	A.11

Anexo B: Metodología experimental

B.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....	B.1
B.2 SISTEMA DE ALIMENTACIÓN.....	B.2
B.2.1 Gases.....	B.2
B.2.2 Medidores de Flujo Másico.....	B.3
B.2.3 Sistema de inyección de vapor de agua.....	B.4
B.2.4 Conducciones.....	B.5
B.3 SISTEMA DE REACCIÓN.....	B.6
B.3.1 Reactor.....	B.6
B.3.2 Horno eléctrico.....	B.10
B.4 SISTEMA DE DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE GASES.....	B.12
B.4.1 Analizadores de CO/CO ₂ y de NO.....	B.12
B.4.2 Espectrómetro FTIR (<i>Fourier Transform Infra-Red</i>).....	B.13

Anexo C: Perfil de temperaturas

C.1 PERFIL DE TEMPERATURAS.....	C.1
---------------------------------	-----

Anexo D: Procedimiento experimental

D.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	D.1
D.1.1 Preparación previa de los experimentos.....	D.1
D.1.1.1 Preparación del Equipo.....	D.1
D.1.2 Metodología experimental.....	D.2

Anexo E: Software Chemkin-II

E.1 INTRODUCCIÓN.....	E.1
E.1.1 Estructura del programa.....	E.1

Anexo F: Comparación entre datos experimentales y teóricos

F.1 OXIDACIÓN DISULFURO DE CARBONO (CS_2).....	F.1
F.1.1 Resultados: Influencia de temperatura y relación estequiométrica.....	F.2
F.1.2 Resultados: Influencia adicción de NO.....	F.4
F.2 OXIDACIÓN SULFURO DE CARBONIL (COS).....	F.7
F.2.1 Resultados: Influencia de temperatura y relación estequiométrica.....	F.7
F.2.2 Resultados: Influencia presencia de NO.....	F.9

Capítulo 1:

Introducción y objetivos

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los procesos de combustión constituyen uno de los principales métodos de obtención de energía utilizados en nuestra vida cotidiana. Así, es fundamental la optimización de dichos procesos no solo por la necesidad de explotar al máximo las reservas de combustible, sino también por condicionantes de tipo social, como la contaminación ambiental.

Muchos de los combustibles utilizados, como el carbón y gasóleo, contienen azufre en su composición. El azufre tanto orgánico como inorgánico da lugar a algunos de los principales contaminantes de la atmósfera generados en procesos de combustión, como el SO_2 , responsable de problemas medioambientales tales como la lluvia ácida. El SO_2 se puede generar a partir de la oxidación de los distintos compuestos de azufre presentes en los combustibles. Entre éstos, se pueden mencionar compuestos como el disulfuro de carbono (CS_2) o el sulfuro de carbonilo (COS), que son compuestos intermedios generados normalmente a partir de la oxidación de azufre presente en el combustible y que pueden también ser emitidos a la atmósfera pudiendo dar lugar a una posterior formación de SO_2 . En este contexto, se considera interesante el estudio del proceso de conversión de estos compuestos en condiciones que se pueden dar en procesos de combustión. Mediante estudios de este tipo se puede contribuir al desarrollo de mecanismos de reacción que permiten conocer la evolución de estos compuestos en diferentes condiciones de operación. Asimismo, dichos estudios permitirían determinar la posible emisión de los mismos, así como plantear estrategias y métodos para reducir la cantidad emitida.

En este contexto el objetivo principal del presente proyecto consiste en el estudio experimental en condiciones de laboratorio controladas, en un reactor de cuarzo, flujo pistón, a presión atmosférica, de la oxidación tanto del CS_2 como del COS , para, de esta forma, determinar la cinética de la reacción y la relación entre las variables de operación más significativas, las cuales se comentan a continuación:

- Relación estequiométrica $[\text{O}_2/\text{CS}_2]$, $[\text{O}_2/\text{COS}]$

Se ha variado la concentración inicial de oxígeno en cada experimento para observar el comportamiento de los compuestos tanto en medios de reacción oxidantes como reductores. Concretamente los experimentos se han llevado a cabo en condiciones oxidantes ($\lambda=20$ y 2), estequiométricas ($\lambda=1$) y reductoras ($\lambda=0,7$ y $0,2$).

- Temperatura

Es otra de las variables de operación fundamentales para determinar la cinética de reacción, ya que afecta a la formación de productos y el consumo de reactivos, por lo que se considera interesante analizar la variación de la concentración de las principales especies presentes en la corriente de salida del reactor en función de la temperatura. El rango de temperaturas establecido para el estudio va desde temperatura ambiente hasta $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

- Presencia de monóxido de nitrógeno(NO)

El NO es otro importante contaminante presente en los gases de combustión. Se ha estudiado el efecto de la presencia de NO sobre la oxidación del CS_2 y COS , así como sobre la reducción del mismo.

Los resultados experimentales obtenidos en las diferentes condiciones de operación han servido para validar un modelo cinético de reacción que se está desarrollando en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) con la finalidad de que sea válido en un amplio intervalo de condiciones de operación. Además se han identificado los principales caminos de reacción por los que transcurre la conversión del CS₂ y COS en las diferentes condiciones de operación estudiadas. Para dicho modelado se ha utilizado el *software* Chemkin.

Capítulo 2: Antecedentes

2. ANTECEDENTES

En este capítulo se pretende realizar una breve introducción teórica sobre el tema que se va a tratar en el presente proyecto. Se hace referencia a los compuestos de azufre estudiados, CS_2 y COS , y la problemática que generan al dar como producto de su oxidación el dióxido de azufre. En el Anexo A se puede encontrar una revisión más completa sobre el tema.

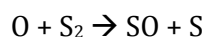
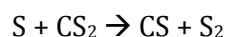
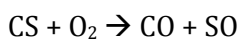
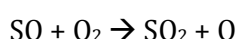
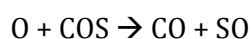
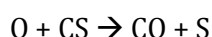
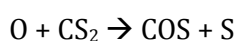
El continuo crecimiento de las demanda tanto de energía como de productos manufacturados están generando un aumento significativo de las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, provocando la necesidad de reducir al máximo estas emisiones tanto intentando optimizar los procesos así como analizando fuentes menos importantes de emisión. El CS_2 y COS son dos gases que se pueden generar en distintos procesos industriales y por tanto ser emitidos a la atmósfera. No obstante, debido a que las cantidades generadas no son tan significativas como las emisiones de SO_2 directas, su estudio no se ha desarrollado tanto como el de este último caso.

2.1 Disulfuro de carbono

El disulfuro de carbono (CS_2) es un compuesto azufrado extraordinariamente inflamable se puede formar en un proceso de combustión cuando se tiene concentración de oxígeno (u otro oxidante) por debajo de las condiciones estequiométricas y compuestos de azufre en el medio de reacción. Se han identificado como principales productos de la oxidación del CS_2 , el CO y el SO_2 . Y como productos minoritarios, el CO_2 , COS , S_2O , S y CS . [Cullis y Mulcahy, 1972]

El mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de CS_2 en condiciones de exceso de oxígeno a 927°C y 30 torr de presión, es el siguiente [Cullis y Mulcahy, 1972]:

Iniciación $\rightarrow \text{O}$



$\text{O} \rightarrow$ Terminación

Dicho mecanismo da lugar a SO_2 como producto final, pero se pueden formar otros productos intermedios como S , SO , CS o COS .

2.2 Sulfuro de carbonilo

El sulfuro de carbonilo (COS) por su parte ha sido estudiado en menor medida que el CS_2 , además el conocimiento del mecanismo de reacción, al igual que en el caso del CS_2 ,

también se vio limitado por la necesidad de disponer de avanzadas técnicas espectroscópicas que permitieran la detección de las sustancias intermedias de reacción.

Se ha propuesto el siguiente mecanismo de reacción para la oxidación de COS con exceso de O₂, 997 °C y una presión de 43 torr [Cullis y Mulcahy, 1972].

Iniciación → O

O + COS → CO + SO

O + COS → CO₂ + S

S + O₂ → SO + O

SO + O₂ → SO₂ + O

O → Terminación

En ambos casos, CS₂ y COS, no se ha definido un mecanismo de reacción para la oxidación de estos compuestos para un amplio rango de condiciones de operación, por lo que es interesante la propuesta de un mecanismo de reacción que se adapte a diferentes condiciones de operación que se pueden tener en un sistema de combustión.

2.3 Problemas emisiones de SO₂

Como se ha comentado anteriormente, la importancia de estos compuestos radica en que son una fuente de emisiones de SO₂, que generalmente no se tienen en cuenta, pero debido a los graves problemas que este compuesto genera tanto en el medio ambiente como en la salud del ser humano se ha de intentar reducir al máximo.

El SO₂, al igual que los óxidos de nitrógeno, es uno de los principales causantes de la lluvia ácida. "Lluvia ácida" es un término muy amplio que se refiere a una mezcla de sedimentación húmeda y seca de la atmósfera que contiene cantidades más altas de las normales de ácidos nítrico y sulfúrico. La lluvia ácida ocurre cuando esos gases reaccionan en la atmósfera con el agua, el oxígeno y otras sustancias químicas para formar distintos compuestos ácidos. El resultado consiste en una solución suave de ácido sulfúrico y ácido nítrico que puede ser trasladada por los vientos predominantes a cientos de kilómetros.

Además el SO₂ también afecta a la salud al ser un agente irritante de las mucosas del tracto respiratorio, pudiendo ocasionar enfermedades crónicas del sistema respiratorio, como bronquitis, enfisema pulmonar etc.

Capítulo 3:

Metodología experimental

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Descripción del sistema experimental

La parte experimental del presente proyecto se ha llevado a cabo en los laboratorios del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Este apartado incluye un resumen de los principales componentes de la instalación experimental, pero se puede obtener una descripción más completa consultando el Anexo B.

En la Figura 3.1 se muestran de forma esquemática los principales componentes de la instalación experimental.

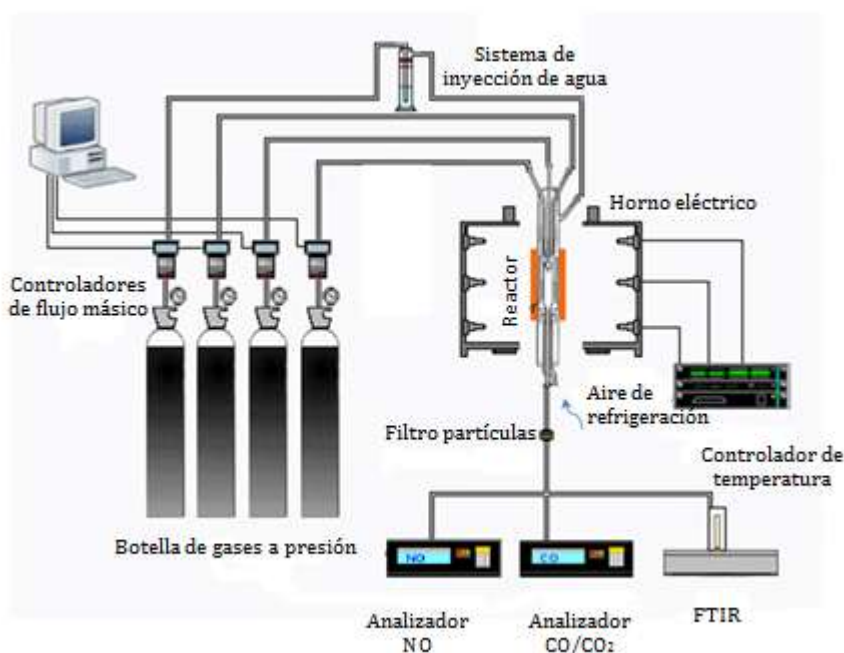


Figura 3.1 Instalación experimental.

Se trata de una planta de concepción modular que consta básicamente de: sistema de alimentación de gases, sistema de reacción, y sistema de detección y análisis de gases.

1. Sistema de alimentación de gases: formado por los equipos que permiten la alimentación del caudal de gases para el desarrollo de cada uno de los experimentos en las condiciones deseadas.
2. Sistema de reacción: el elemento más importante de este sistema es un reactor de cuarzo, flujo pistón, situado en el interior de un horno, para poder obtener una zona de reacción isoterma. Para trabajar en una zona de reacción isoterma es necesario el conseguir un perfil de temperaturas bien definido como se explica en el Anexo C.
3. Sistema de detección y análisis de gases: este sistema está formado por los equipos utilizados para determinar la concentración de los gases de salida del reactor. Los equipos utilizados son un espectrómetro FTIR (para determinar la concentración de CS₂, COS, SO₂) y analizadores en continuo IR de CO/CO₂ y de NO para determinar la concentración de CO, CO₂ y NO.

3.2 Condiciones experimentales

El objetivo principal del presente proyecto es el estudio experimental de la oxidación de CS₂ y COS en diferentes condiciones de operación, para determinar la influencia de las variables de operación: temperatura, estequiometría e interacción con NO.

Para la realización de los diferentes experimentos se ha considerado una concentración inicial de CS₂ y COS constante, 500 ppm, y se ha ido variando la concentración inicial de O₂ para trabajar en distintas atmósferas de reacción desde condiciones reductoras hasta oxidantes. En los experimentos en los que se ha estudiado el efecto de la presencia de NO, se ha utilizado una concentración inicial de NO de 500 ppm y al igual que en el caso anterior se ha variado el oxígeno inicial para trabajar en condiciones oxidantes, estequiométricas y reductoras.

Los experimentos se han realizado en un intervalo de temperaturas comprendido entre temperatura ambiente y 1100 °C, para las diferentes estequiometrías estudiadas. El parámetro utilizado para describir la estequiometría ha sido el factor λ (relación exceso de aire). Este factor λ muestra la relación entre oxígeno real/combustible introducido y el oxígeno estequiométrico/combustible.

$$\lambda = \frac{\frac{\text{Oxígeno real}}{\text{Combustible}}}{\frac{\text{Oxígeno estequiométrico}}{\text{Combustible}}} = \frac{\text{Oxígeno real}}{\text{Oxígeno estequiométrico}} \quad (\text{Ec.3.1})$$

Siendo el oxígeno estequiométrico la cantidad mínima de oxígeno que es necesaria para que la combustión sea completa. Así, teóricamente, de acuerdo a las siguientes reacciones (R.1 y R.2) para la oxidación del CS₂ y COS:



Calculándose el parámetro λ como:

$$\lambda = \frac{[\text{Oxígeno introducido}]}{3 [\text{CS}_2]} \quad (\text{Ec.3.2})$$

$$\lambda = \frac{[\text{Oxígeno introducido}]}{3/2 [\text{COS}]} \quad (\text{Ec.3.3})$$

En el presente proyecto se han estudiado:

- Condiciones reductoras para $\lambda=0,2$ y $0,7$.
- Condiciones estequiométricas para $\lambda=1$.
- Condiciones oxidantes para $\lambda=2$ y $\lambda=20$.

En todos los experimentos se ha introducido una cantidad fija de vapor de agua, ya que a las temperaturas de trabajo, el agua se encuentra en forma de radicales H y OH, los cuales afectan a la velocidad de reacción de numerosas especies y minimizan el efecto *quenching* en las paredes del reactor.

El balance se completa con nitrógeno hasta obtener un flujo total constante de 1000 mlN/min. Al diluir suficientemente los gases con nitrógeno, se libera poco calor durante la reacción, consiguiendo así mantener condiciones prácticamente isoterma. Las condiciones de los experimentos propuestos se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Condiciones experimentales.

Experimento	λ	[CS ₂]	[COS]	[NO]	[H ₂ O]	[O ₂]
E1	0.2	500	0	0	5000	300
E2	0.2	500	0	500	5000	300
E3	0.7	500	0	0	5000	1050
E4	0.7	500	0	500	5000	1050
E5	1	500	0	0	5000	1500
E6	1	500	0	500	5000	1500
E7	2	500	0	0	5000	3000
E8	2	500	0	500	5000	3000
E9	20	500	0	0	5000	30000
E10	20	500	0	500	5000	30000
E11	0.2	0	500	0	5000	150
E12	0.2	0	500	500	5000	150
E13	0.7	0	500	0	5000	525
E14	0.7	0	500	500	5000	525
E15	1	0	500	0	5000	750
E16	1	0	500	500	5000	750
E17	2	0	500	0	5000	1500
E18	2	0	500	500	5000	1500
E19	20	0	500	0	5000	15000
E20	20	0	500	500	5000	15000

Teniendo en cuenta que tanto la presión como el flujo son constantes a lo largo de todo el experimento, el tiempo de reacción viene definido por la siguiente ecuación:

$$t_r(s) = 194,6/T(K) \quad (\text{Ec } 3.4)$$

Los cálculos para la determinación de esta variable se detallan en el apartado B.3.1 del Anexo B.

Capítulo 4:

Análisis de resultados

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan y analizan los principales resultados experimentales obtenidos durante la elaboración del presente proyecto. Se ha analizado la influencia de las variables de operación más importantes: temperatura, relación estequiométrica, e influencia de la presencia de otro contaminante muy habitual en las cámaras de combustión, el NO, sobre la oxidación de CS₂ y COS. Asimismo se ha comparado el proceso de oxidación de ambos compuestos.

Para el análisis y comprensión de las conclusiones obtenidas en el presente proyecto, en este capítulo únicamente se muestra una serie de ejemplos representativos, los resultados experimentales completos se pueden consultar en el Anexo F.

En la corriente de salida del reactor las especies que se han cuantificado para su posterior análisis han sido: disulfuro de carbono (CS₂), sulfuro de carbonilo (COS), dióxido de azufre (SO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y monóxido de nitrógeno (NO).

Para obtener una información más detallada sobre el proceso de oxidación de estos compuestos y las reacciones involucradas en dicho proceso en función de las variables de operación, los resultados experimentales han sido simulados e interpretados mediante la utilización de un mecanismo cinético-químico de reacción. El *software* utilizado para los cálculos ha sido Chemkin II.

Este mecanismo está compuesto por la unión de tres modelos cinético-químicos:

- Modelo cinético-químico propuesto por Skjoth - Rasmussen y cols. (2004) para describir la oxidación y pirolisis de pequeños hidrocarburos, posteriormente actualizado [Alzueta y cols., 2008; Abián y cols., 2010].
- Modelo cinético-químico propuesto Glarborg y cols. (1998) para describir la interacción de hidrocarburos gaseosos con NO.
- Modelo cinético-químico en desarrollo por el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), para la oxidación de CS₂ y COS, basados en resultados de la bibliografía y los presentes resultados experimentales.

4.1 Oxidación de CS₂

4.1.1 Influencia de la temperatura

Como ya se ha comentado anteriormente, la temperatura es una de las variables de operación más importantes que afecta a la formación de productos y al consumo de reactivos, por lo que se ha considerado importante analizar la variación de la concentración de las principales especies presentes en la corriente de salida del reactor (CS₂, COS, SO₂, CO, CO₂) en función de la temperatura.

Como ejemplo representativo sobre el que realizar este análisis, la Figura 4.1 muestra los resultados obtenidos en la oxidación de CS₂, para condiciones oxidantes ($\lambda=2$), en el intervalo de temperaturas de temperatura ambiente a 1100 °C, siendo este intervalo el mismo que se ha considerado en todos los experimentos. Además se han incluido los resultados de la simulación obtenidos mediante la utilización del mecanismo cinético-químico de reacción para esas mismas condiciones de operación. La comparación de los resultados experimentales con los obtenidos mediante las simulaciones, ha servido para validar el mecanismo cinético-químico de reacción que se está desarrollando. En el Anexo

F se incluyen todos los resultados obtenidos de las comparaciones entre resultados experimentales y simulados.

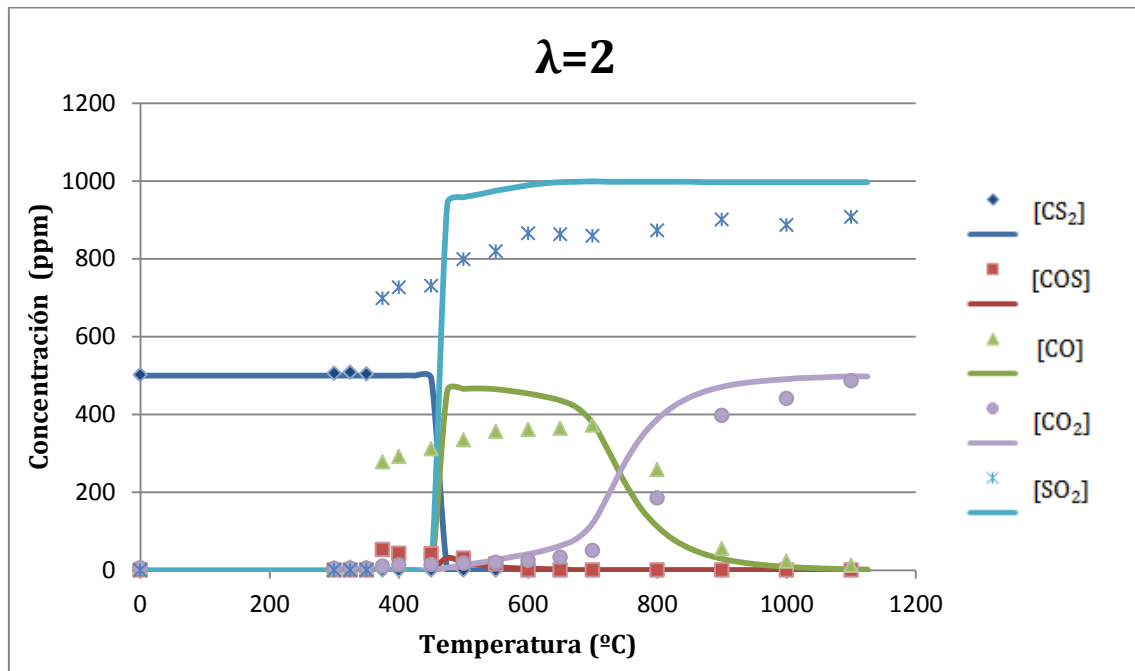


Figura 4.1 Influencia de la temperatura en la concentración de las principales especies cuantificadas a la salida del reactor: CS₂, COS, SO₂, CO, CO₂. Comparación entre los resultados experimentales (símbolos) y los simulados (líneas). Condiciones oxidantes, $\lambda=2$. Experimento E7 en Tabla 3.1.

Como se puede observar en la Figura 4.1, los resultados simulados obtenidos siguen la misma tendencia de los obtenidos experimentalmente. Se puede decir que el comportamiento predicho por el modelo se ajusta, en general, de manera satisfactoria a los datos experimentales (consultar Anexo F). En relación a la evolución del perfil de concentración de CS₂ se observa que el modelo predice el mismo comportamiento que los datos experimentales al consumirse en su totalidad de manera brusca cuando comienza la reacción. Su consumo da lugar a la formación de SO₂, CO y CO₂, como productos mayoritarios, y COS en menor cuantía. A continuación se describe en mayor detalle la evolución de estos productos de reacción con la temperatura. Para este análisis, se han identificado los principales caminos de reacción por los que transcurre el proceso, a través de la utilización del mecanismo cinético-químico de reacción.

La reacción comienza alrededor de los 400 °C, la concentración de CS₂ disminuye bruscamente formándose pequeñas cantidades de COS, así como cantidades considerables de CO y SO₂. El COS una vez formado, reacciona rápidamente, para a los 500 °C haberse consumido totalmente. La formación de COS como intermedio de reacción en la conversión de CS₂ coincide con la bibliografía consultada [Cullis y Mulcahy, 1972].

Mediante el análisis de los caminos de reacción, se ha identificado que la conversión de CS₂ transcurre principalmente por reacción con radicales O y S. Estos caminos de reacción concuerdan con los propuestos por Cullis y Mulcahy (1972), donde el inicio de la reacción tiene lugar con la formación del radical O y durante la reacción además de este radical también se consume S generando las especies intermedias CS, SO y S₂.

En relación a los principales productos obtenidos, SO₂, CO y CO₂, éstos comienzan a formarse alrededor de los 400-425 °C, cuando comienza la reacción. La concentración de CO va aumentando hasta alcanzar un máximo aproximadamente a los 600 °C, temperatura

a partir de la cual el CO va decreciendo en favor de la formación de CO_2 cuya concentración aumenta notablemente a partir de dicha temperatura. La formación de CO ocurre en paralelo con la disminución de la concentración del sulfuro de carbonilo. La concentración de CO_2 va aumentando con la temperatura a lo largo de todo el experimento, observándose un aumento más acusado, como he comentado anteriormente alrededor de los 600 °C. A partir de los 900 °C aumenta más lentamente hasta que se estabiliza. En cuanto al SO_2 , se forma bruscamente cuando comienza la reacción, posteriormente aumenta ligeramente hasta que se ha consumido todo el COS, momento en el que se estabiliza.

En el resto de los experimentos de oxidación de CS_2 se cumple el patrón mostrado en la Figura 4.1.

4.1.2 Influencia de la relación estequiométrica

Otra variable de gran importancia en el proceso es la relación de exceso de aire (λ), la cual determinará la concentración de O_2 en la corriente de entrada. Se ha estudiado la influencia de la relación estequiométrica en la oxidación del CS_2 analizando tanto la evolución de los reactivos (en este caso el CS_2), como la formación de los productos cuantificados (COS , CO , CO_2 y SO_2) para condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$), reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$), oxidantes ($\lambda=2$) y muy oxidantes ($\lambda=20$).

Para poder analizar de forma más clara el efecto de esta variable de operación sobre la evolución cada uno de los compuestos, se ha representado en la Figura 4.2 la concentración de salida del reactor de cada reactivo o producto, en función de la temperatura, para cada una de las estequiometías consideradas. En dicha Figura se muestran los símbolos que corresponden a los datos experimentales unidos por líneas para un mejor análisis visual de los resultados.

a)

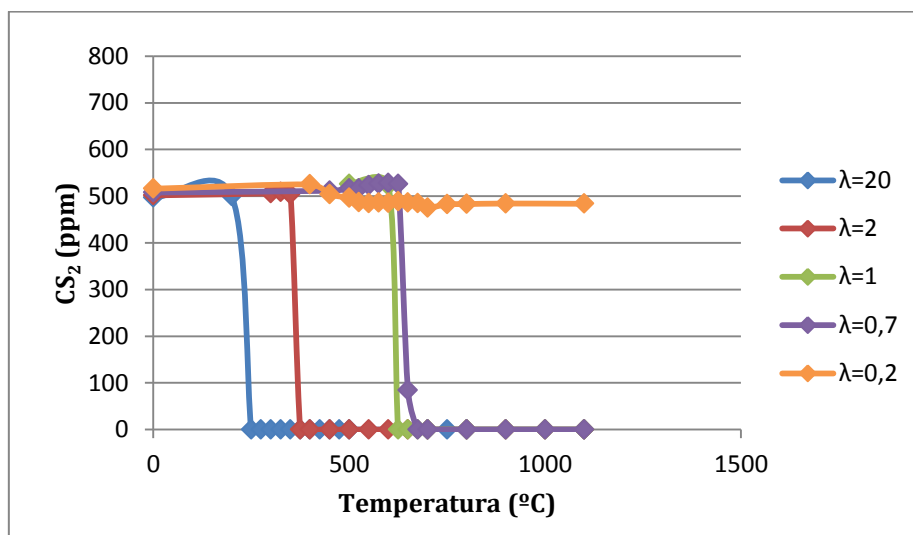
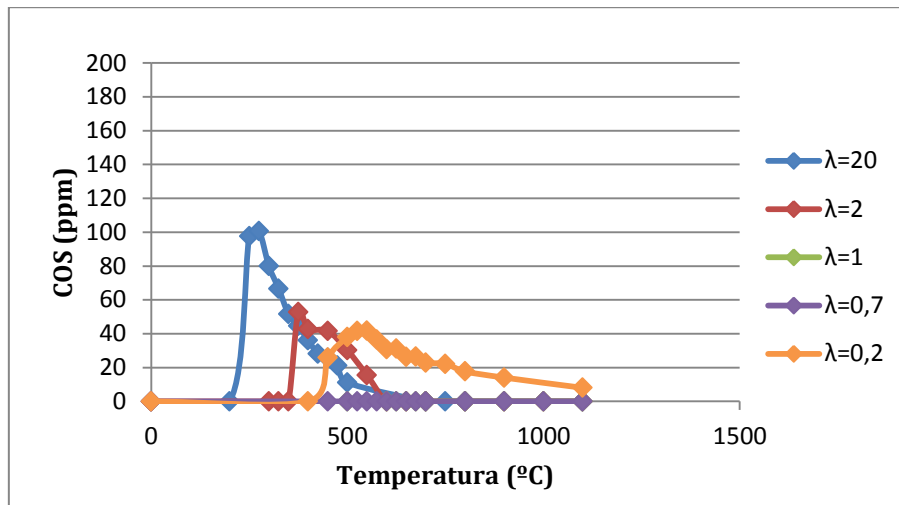
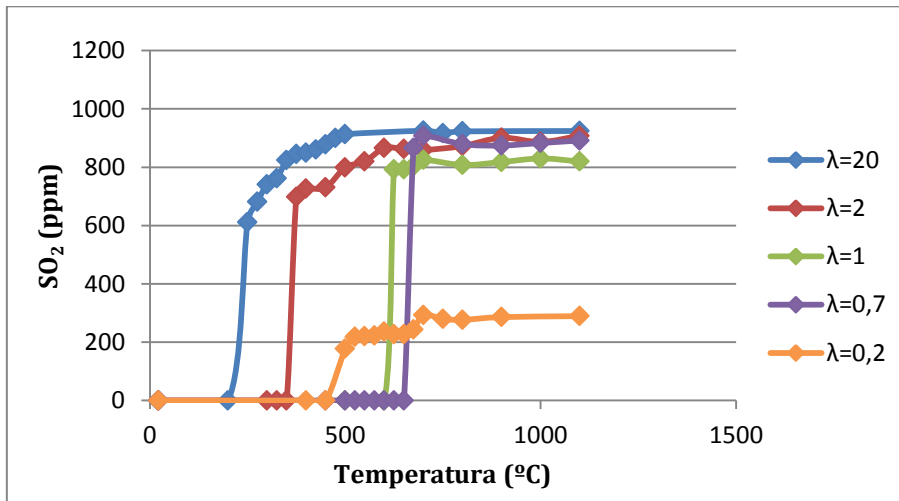


Figura 4.2 Influencia de la relación de exceso de aire (λ) en la oxidación de CS_2 . Para todas las condiciones estequiométricas estudiadas. Experimentos E1, E3, E5, E7 y E9 en Tabla 3.1.

b)



c)



d)

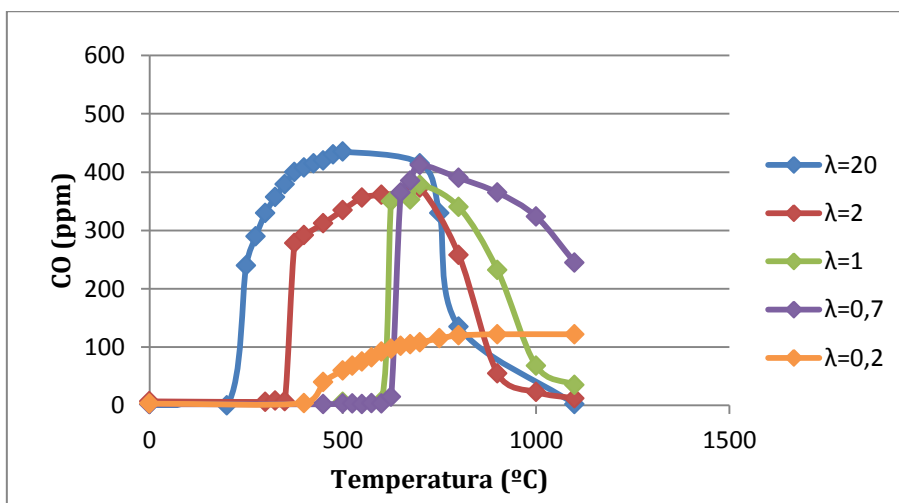


Figura 4.2 Continuación.

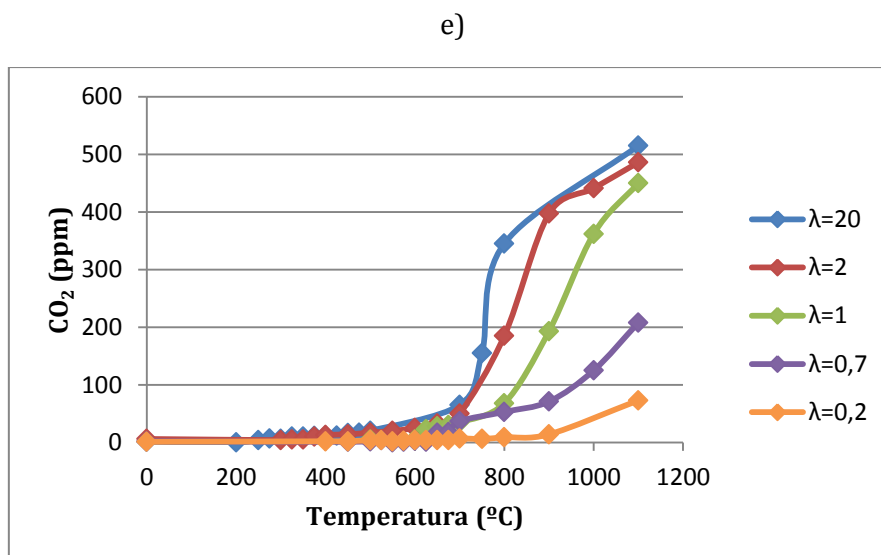


Figura 4.2 Continuación.

A la vista de los resultados mostrados en la Figura 4.2.a se observa que el CS_2 se consume en su totalidad para todas las estequiometrías estudiadas con la excepción de condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$). Este hecho puede deberse a que en condiciones muy reductoras no se disponen de suficientes radicales O, principales radicales involucrados en la conversión de CS_2 , para poder reaccionar con todas las moléculas de CS_2 disponibles. Además conforme aumenta el contenido de oxígeno en la corriente de entrada al reactor, la conversión del CS_2 se ve favorecida, produciéndose a temperaturas más bajas. Resumiendo, a medida que disminuye el valor de λ , la conversión total de CS_2 (Figura 4.2.a) se ve desplazada a temperaturas más altas.

Analizando el compuesto intermedio COS (Figura 4.2.b), se ha observado que los concentraciones más elevadas de este compuesto se obtienen para condiciones oxidantes o muy oxidantes ($\lambda=2$ y 20), como se ha comentado su aparición coincide con el momento en el que comienza de la reacción de CS_2 y se consume de forma paulatina hasta desaparecer totalmente al ir aumentando la temperatura. Esta mayor concentración de COS en condiciones oxidantes se puede explicar debido al exceso de oxígeno presente en el medio de reacción, que permite la formación de un mayor número de radicales O que intervienen en la formación del COS, así como por las temperaturas a las que tiene lugar la conversión del CS_2 bajo condiciones oxidantes, las cuales son comparativamente más bajas que para condiciones más reductoras. De este modo, se puede dar el caso que para condiciones más reductoras ($\lambda \leq 1$) cuando el CS_2 reacciona, las temperaturas son suficientemente altas como para que el COS no aparezca como producto intermedio de reacción, ya que se habría consumido. Cabe destacar el caso de $\lambda=0,2$, en el que sí que se ha cuantificado COS, incluso a altas temperaturas. En este caso, la concentración de oxígeno presente en el medio de reacción es tan escasa, que no da lugar a la conversión del COS formado a CO.

En cuanto a los principales productos de reacción el SO_2 (Figura 4.2.c) se forma de forma paralela al consumo de CS_2 . En general, conforme se ha aumentado la relación estequiométrica, la cantidad de SO_2 obtenida se acerca más al valor esperado correspondiente a la oxidación completa de CS_2 . La explicación de esta situación puede ser la formación de pequeñas cantidades de otros compuestos azufrados como S_2 , CS ó SO que intervienen en el mecanismo, pero no se han podido medir experimentalmente. Estos compuestos con defecto de oxígeno puede que no hayan reaccionado completamente para dar los compuestos finales (SO_2 , CO, CO_2). Por otra parte analizando los compuestos

carbonosos, CO y CO₂ (Figura 4.2.d y e) se observa, al igual que en el caso del SO₂, que la formación de CO se inicia de manera inmediata a la desaparición del CS₂. Conforme se va aumentado la temperatura el CO se va transformando en CO₂, a excepción del caso $\lambda=0,2$ donde la conversión a CO₂ es muy limitada. Así el CO alcanza un máximo de concentración en todos los casos, a menor temperatura conforme mayor es la estequiometría. El CO₂ por su parte aumenta al disminuir el CO hasta alcanzar un valor estable.

Para obtener una información más completa del proceso de oxidación de CS₂ en función de λ , la Figura 4.3 muestra un esquema con los principales caminos de reacción implicados en la conversión de CS₂ en función de la relación de exceso de aire (λ). Este análisis ha sido realizado para las temperaturas a partir de la cual empieza a producirse la conversión del CS₂.

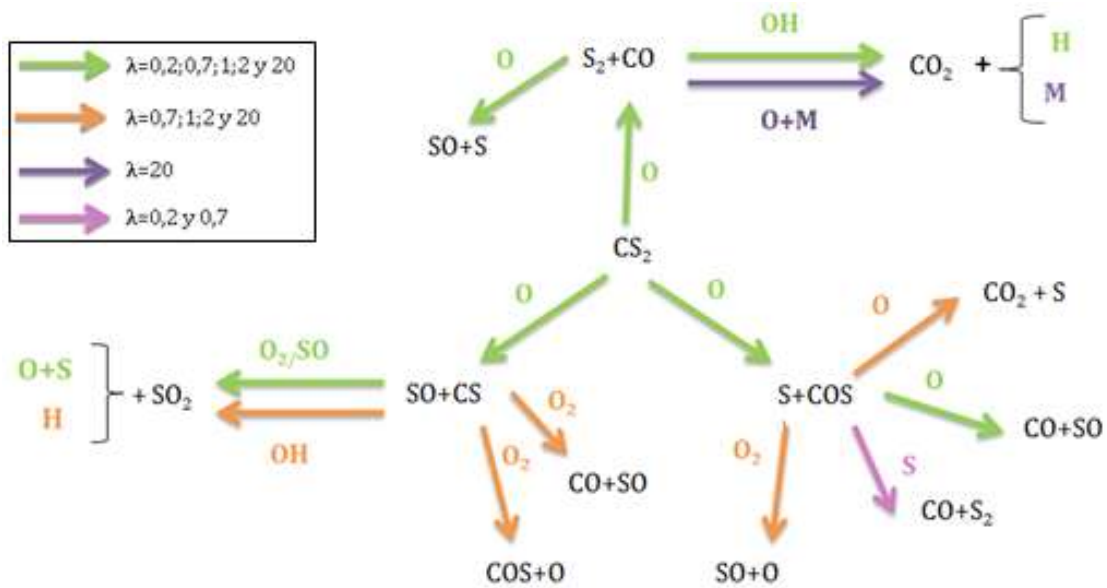


Figura 4.3 Principales caminos de reacción para la conversión de CS₂. Influencia de la relación de exceso de aire (λ).

Como se puede observar en la Figura 4.3, el CS₂ reacciona con los radicales libres, principalmente O, OH y S, presentes en el medio de reacción para formar diferentes compuestos intermedios en función de la estequiometría considerada. Los compuestos intermedios más importantes que he mencionado anteriormente son SO, S₂, CS y S. Estos compuestos reaccionan con los radicales hasta dar los productos finales (COS, CO, CO₂ y SO₂). En general los caminos de reacción se mantienen similares al variar la relación estequiométrica, a excepción de condiciones muy reductoras, donde se sabe que la cantidad de oxígeno es muy limitada, reduciéndose la formación de los radicales participantes en la reacción y limitándose de esta forma la conversión de CS₂.

4.1.3 Influencia de la presencia de NO

La presencia de NO es la última de las variables de operación analizadas en el presente proyecto. Se ha elegido este compuesto ya que se es un contaminante habitual generado en procesos de combustión, al igual que los gases estudiados, por lo que es lógico pensar

que compartirán espacio en la cámara de combustión y por tanto será interesante poder conocer la posible interacción entre ambos.

En primer lugar se ha elegido un ejemplo representativo, correspondiente a la oxidación de CS_2 en presencia de NO bajo condiciones oxidantes $\lambda=2$. La Figura 4.4 muestra las tendencias de los principales compuestos cuantificados a la salida del reactor (CS_2 , COS , SO_2 , CO , CO_2 , NO) en función de la temperatura de reacción para este experimento. El intervalo de temperatura estudiado es el mismo que en los experimentos sin NO para poder así, establecer una comparación directa. Además se han incluido los resultados que se han obtenido de la simulación del mecanismo cinético-químico para estas mismas condiciones para comprobar la validez del mismo. Se pueden consultar todos los resultados de comparación entre resultados experimentales y simulaciones en el Anexo F.

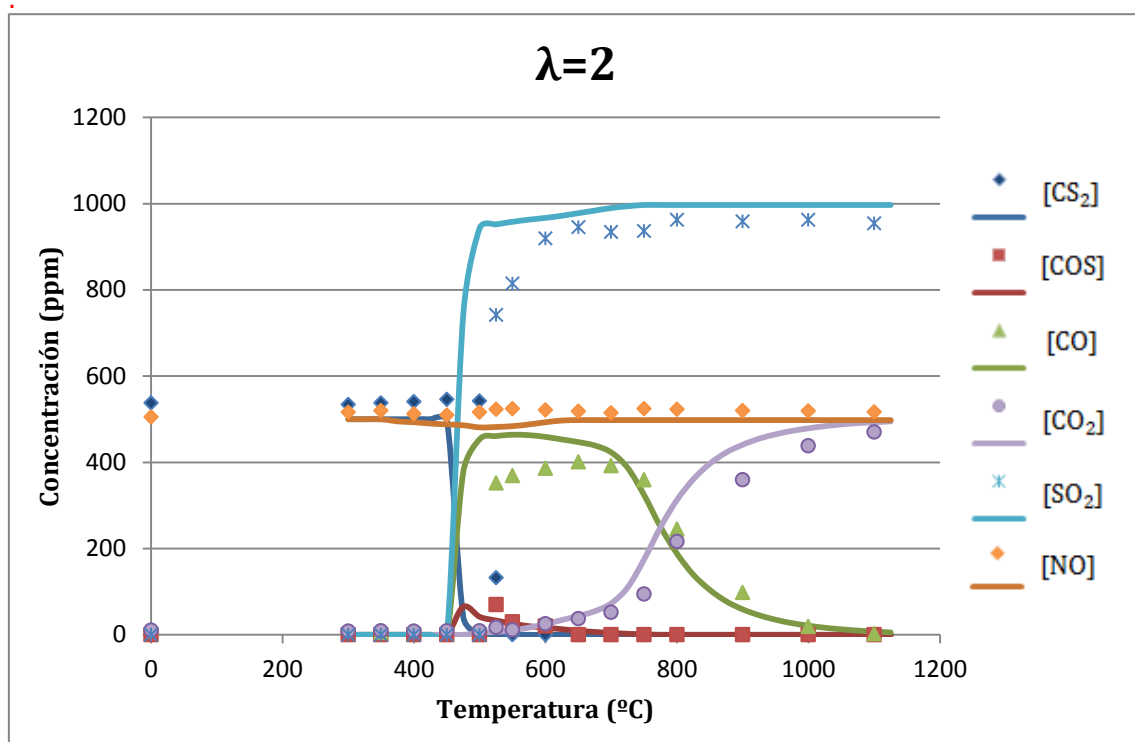


Figura 4.4 Influencia de la temperatura en la concentración de las principales especies cuantificadas a la salida del reactor: CS_2 , COS , SO_2 , CO , CO_2 , NO . Comparación entre los resultados experimentales (símbolos) y los simulados (líneas). Condiciones oxidantes, $\lambda=2$. Experimento E8 en Tabla 3.1.

La Figura 4.4 muestra la misma tendencia para los datos simulados y experimentales. Analizando de forma individual la evolución de la concentración de cada uno de los compuestos, se ha observado que el modelo predice el mismo comportamiento para el CS_2 que el que muestra los datos experimentales al consumirse bruscamente cuando comienza la reacción, el comienzo de la reacción predicho por el modelo tiene un ligero desfase de unos 50 °C respecto a lo que ocurre experimentalmente.

La reacción comienza alrededor de los 525 °C, disminuyendo bruscamente la concentración de CS_2 y formándose pequeñas cantidades de COS durante un pequeño intervalo de temperaturas (550 °C - 625 °C). Por otra parte, en relación a los principales productos obtenidos, SO_2 , CO y CO_2 , comienzan a formarse alrededor de los 525 °C, cuando comienza la reacción. La concentración de CO va aumentando hasta alcanzar su máximo de concentración aproximadamente a los 650 °C. Al superar esta temperatura va decreciendo

al verse favorecida la formación CO_2 . Así, la concentración de CO_2 inicialmente va aumentando ligeramente con la temperatura a lo largo de todo el experimento, hasta alcanzar la temperatura de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, a partir de la cual su concentración aumenta de forma más acusada, como he comentado anteriormente, hasta los $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ donde comienza a estabilizarse. En cuanto al SO_2 , se forma bruscamente cuando comienza la reacción. Posteriormente aumenta ligeramente hasta que se ha consumido todo el CS_2 , momento en el que se estabiliza. Por último la concentración de NO permanece aproximadamente constante a lo largo de todo el experimento, ya que como se explicará más adelante mediante el análisis de los caminos de reacción, no se produce una reacción neta de NO ya que no interviene directamente en la oxidación del CS_2 .

Para analizar la influencia de la presencia de NO sobre la oxidación del CS_2 y la formación de los principales productos de reacción en función de la estequiometría, la Figura 4.5 muestra, a modo de ejemplo, la evolución de la concentración de las principales especies cuantificadas a la salida del reactor (CS_2 , COS , SO_2 , CO , CO_2 y NO) en función de la temperatura para condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$) y oxidantes ($\lambda=2$). En dicha Figura, se muestran los símbolos, que se corresponden con los resultados experimentales, únicos por líneas para un mejor análisis visual de los resultados.

a)

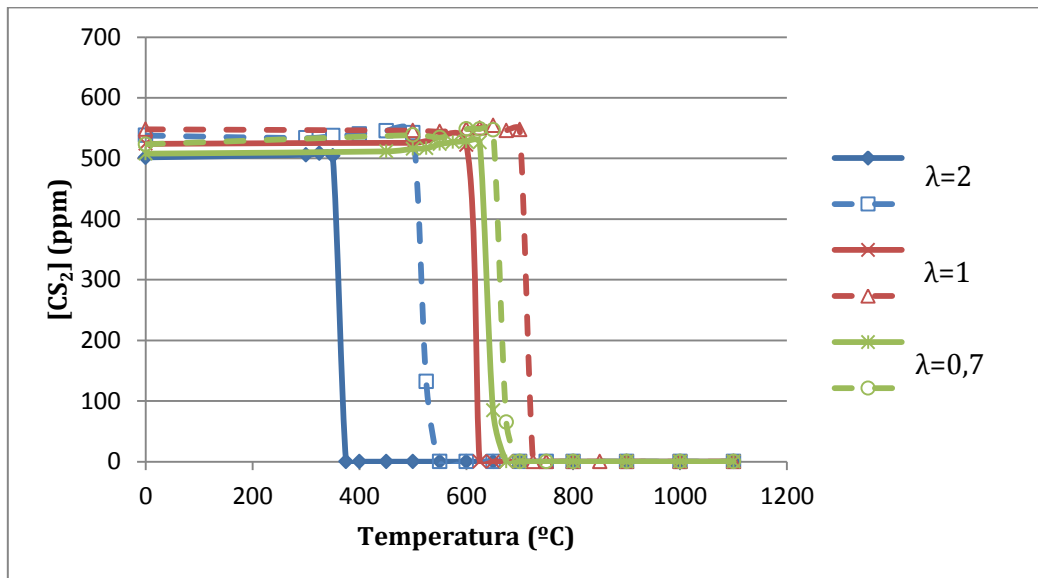
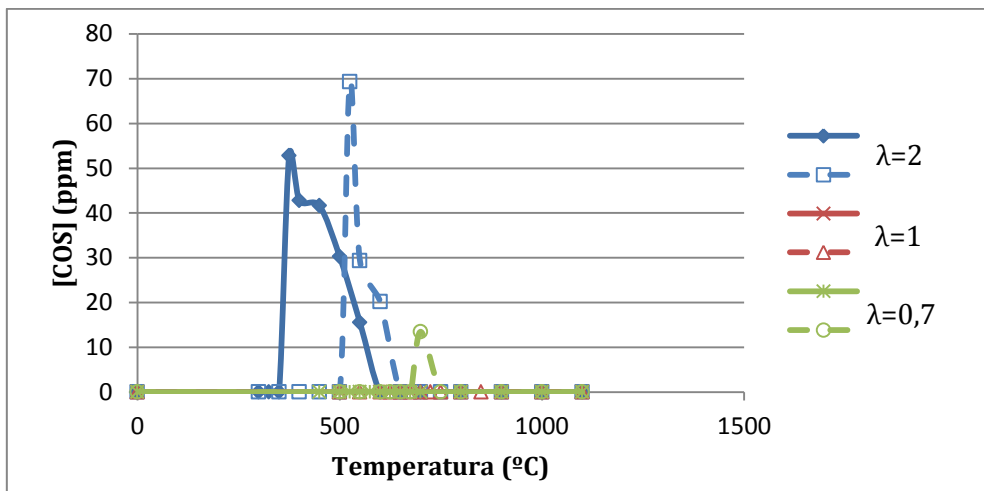
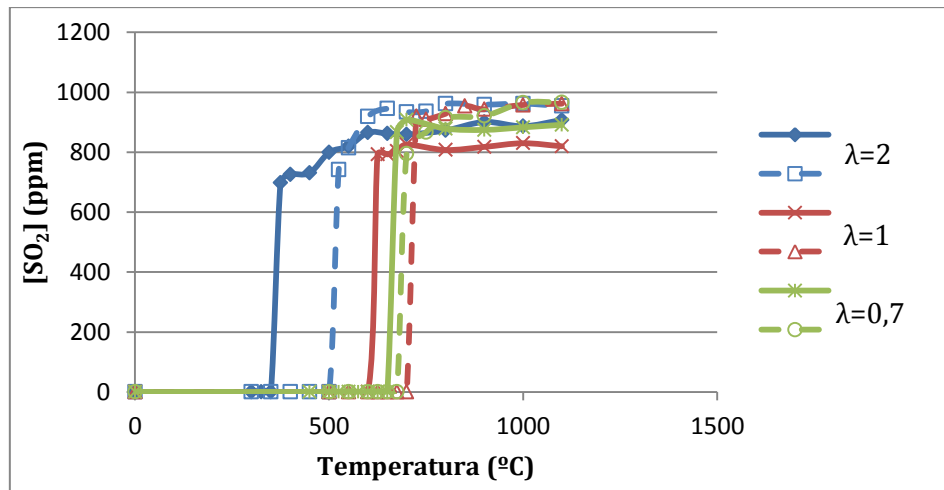


Figura 4.5 Influencia de la relación de exceso de aire (λ) en oxidación de CS_2 en presencia de NO , para $\lambda=2$, 1 y 0.7. Comparación entre los resultados experimentales sin presencia de NO (línea continua) y con presencia de NO (líneas discontinuas).

b)



c)



d)

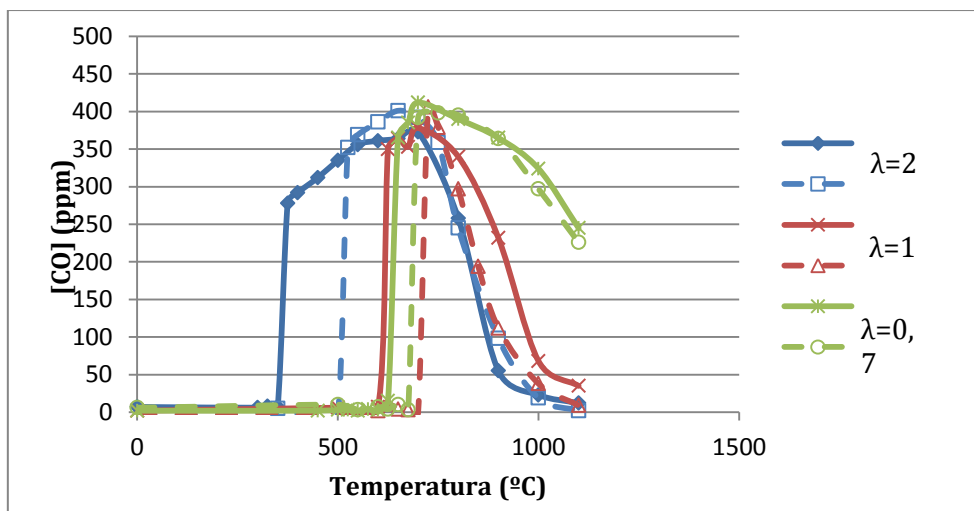


Figura 4.5 Continuación.

e)

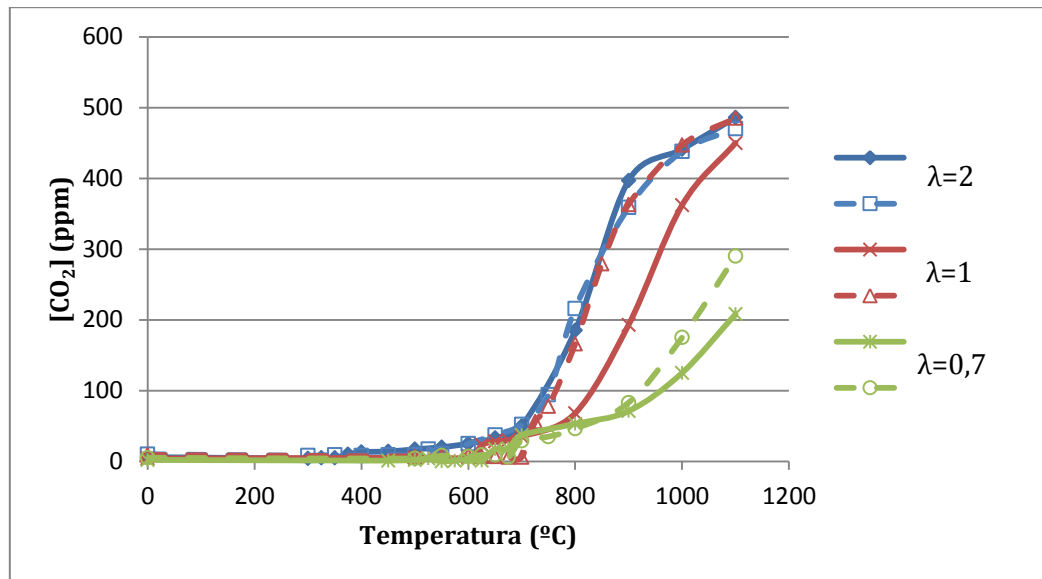


Figura 4.5 Continuación.

Al analizar las Figura 4.5, se ha podido determinar que la presencia de NO en la corriente de entrada al reactor desplaza el inicio de la conversión de CS_2 a mayores temperaturas que en ausencia de NO y por tanto la formación de los productos también se ve desplazada hacia más altas temperaturas. Este hecho puede ser debido a que el NO puede interferir en la formación de los radicales e intermedios de reacción mediante los cuales transcurriría la reacción de oxidación del CS_2 . Este efecto se puede observar claramente al mostrar los caminos principales de reacción obtenidos a partir del análisis de caminos de reacción mediante la utilización del mecanismo cinético- químico en presencia de NO. Este desplazamiento del proceso de oxidación de CS_2 hacia mayores temperaturas es más pronunciado conforme el medio de reacción es más oxidante.

Dejando a un lado el desplazamiento hacia mayores temperaturas del intervalo de temperaturas en el que se produce la reacción en presencia de NO, las tendencias y valores de concentración presentadas por los distintos productos de reacción no se ven modificados por la presencia de NO.

Independientemente de la estequiometría considerada, el NO no muestra ninguna reducción neta.

A continuación se esquematizan en la Figura 4.6 los caminos preferenciales de reacción de la oxidación del CS_2 en presencia de NO, los cuales nos ha mostrado valiosa información para comprender mejor las posibles interacciones entre ambos compuestos.

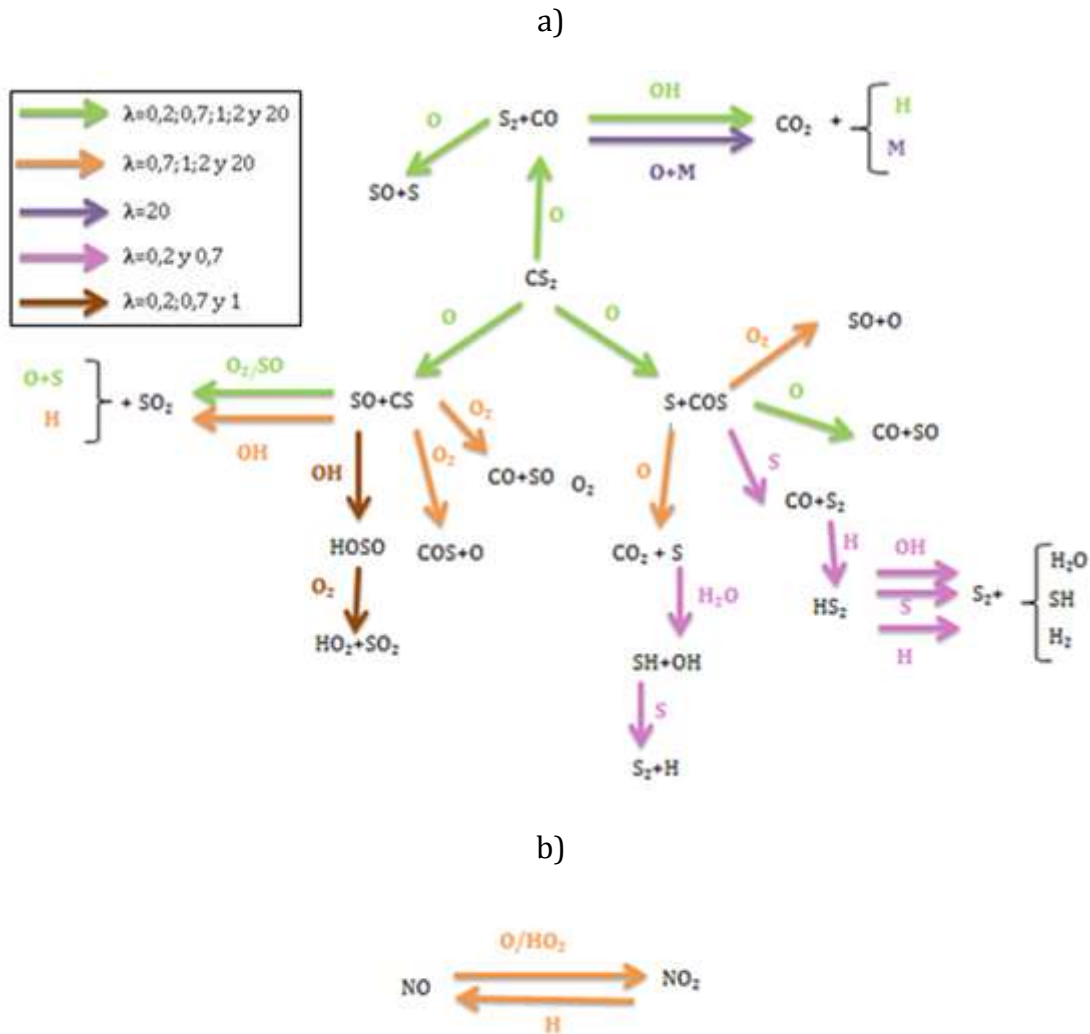


Figura 4.6 Principales caminos de reacción para la conversión de CS₂ en presencia de NO. Influencia de la relación de exceso de aire (λ).

La Figura 4.6.a muestra como la presencia de NO da lugar a la generación de nuevos intermedios de reacción (HOSO , HSO_2 , HO_2 , SH) además de los ya mencionados para la oxidación de CS_2 en ausencia de NO (SO , S_2 , S , CS), sin embargo los productos finales no varían significativamente. La Figura 4.6.b muestra la interacción del NO más importante, con los radicales O/HO_2 y H involucrados en el equilibrio NO/NO_2 . De destacar es que la influencia del NO varía significativamente en función de la relación estequiométrica, ya que en condiciones muy reductoras no llega siquiera a intervenir, sin embargo para condiciones más oxidantes si es clara la formación de estos intermedios de reacción.

4.2 Oxidación de COS

4.2.1 Influencia de la temperatura

En este apartado, se ha analizado la influencia de la temperatura de operación sobre la variación de la concentración de las principales especies presentes en la corriente de salida del reactor (COS , SO_2 , CO , CO_2).

Al igual que en el caso del CS₂ se ha elegido como ejemplo representativo, el experimento de oxidación de COS para condiciones oxidantes ($\lambda=2$), en el intervalo de temperaturas de temperatura ambiente a 1100 °C, siendo este intervalo el mismo que se ha considerado en todos los experimentos. Los principales resultados se muestran en la Figura 4.7. También

se han incluido los resultados teóricos que se han obtenido mediante la simulación del mecanismo cinético-químico.

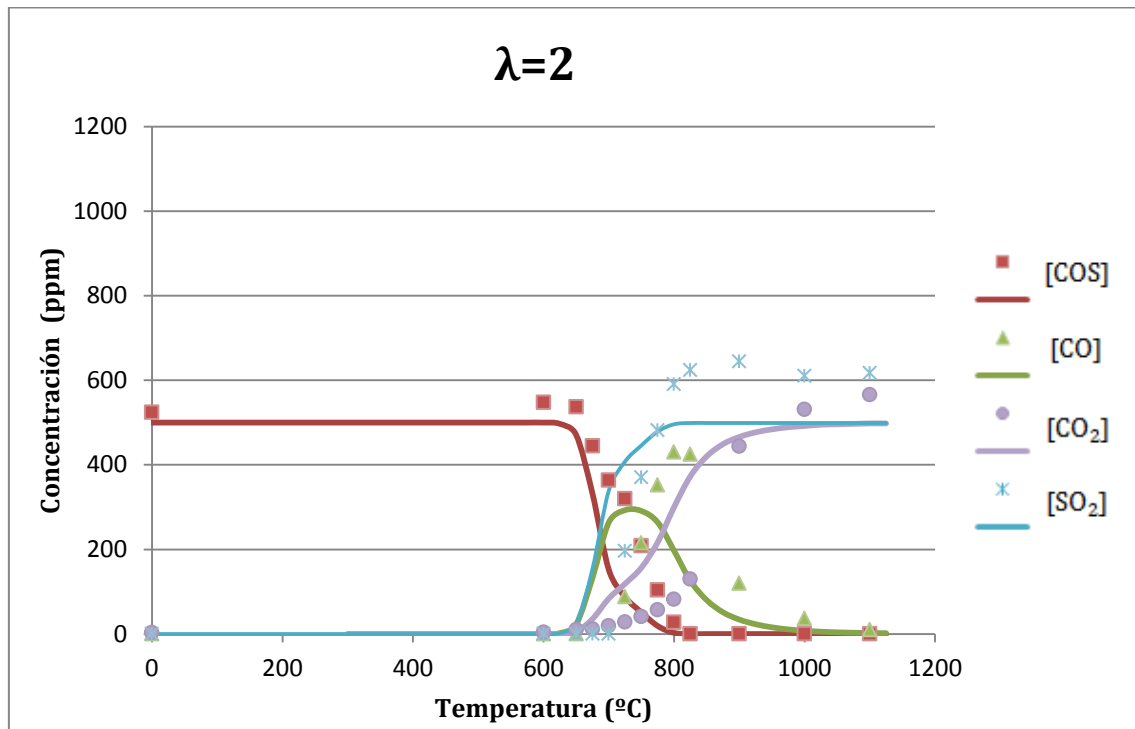


Figura 4. 7 Influencia de la temperatura en la concentración de las principales especies cuantificadas a la salida del reactor: COS, SO₂, CO, CO₂. Comparación entre los resultados experimentales (símbolos) y los simulados (líneas). Condiciones oxidantes, $\lambda=2$. Experimento E17 en Tabla 3.1.

Como se puede observar en la Figura 4.7, los resultados experimentales y simulados siguen la misma tendencia, que además coincide con la tendencia del compuesto estudiado anteriormente. Se puede decir que los resultados del modelo se ajustan, en general, de manera satisfactoria a los datos experimentales. Analizando el perfil de concentraciones del COS se observa que tanto el modelo como los datos experimentales muestra que el comienzo de la reacción tiene lugar a unos 675 °C. En este caso no se ha detectado ningún intermedio de reacción como era el caso del COS en la reacción del CS₂.

Una vez iniciada la reacción, alrededor de los 675 °C, la concentración de COS va disminuyendo paulatinamente hasta consumirse totalmente a los 825 °C. Los principales productos obtenidos, SO₂, CO y CO₂, comienzan a formarse en el momento en el que comienza la reacción. La concentración de CO va aumentando con la temperatura hasta alcanzar su máximo aproximadamente a los 800 °C, después va decreciendo en favor de la formación de CO₂. De forma que inicialmente la concentración de CO₂ va aumentando ligeramente mientras transcurre la reacción, observándose un incremento más acusado, como he comentado anteriormente, alrededor de los 800 °C. A partir de esta temperatura aumenta más lentamente hasta que se estabiliza. En cuanto al SO₂ se forma bruscamente cuando comienza la reacción, posteriormente aumenta ligeramente hasta que se ha consumido todo el COS, momento en el que se estabiliza.

El resto de los experimentos cumplen las mismas tendencias que las mostradas en el ejemplo de la Figura 4.8. Conforme se aumenta la temperatura aumenta la conversión del COS. Cuando se alcanzan temperaturas muy altas vemos como se favorece la formación de CO₂ en detrimento del CO formado.

4.2.2 Influencia de la relación estequiométrica

Al igual que en la oxidación del CS_2 se ha estudiado la influencia de la relación estequiométrica tanto en la evolución de los reactivos, como en la formación de los productos para condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$), reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$), oxidantes ($\lambda=2$) y muy oxidantes ($\lambda=20$). En la Figura 4.8 se muestran los resultados. Para una mejor comprensión, en la Figura 4.8, se han unido los puntos experimentales (símbolos) con líneas.

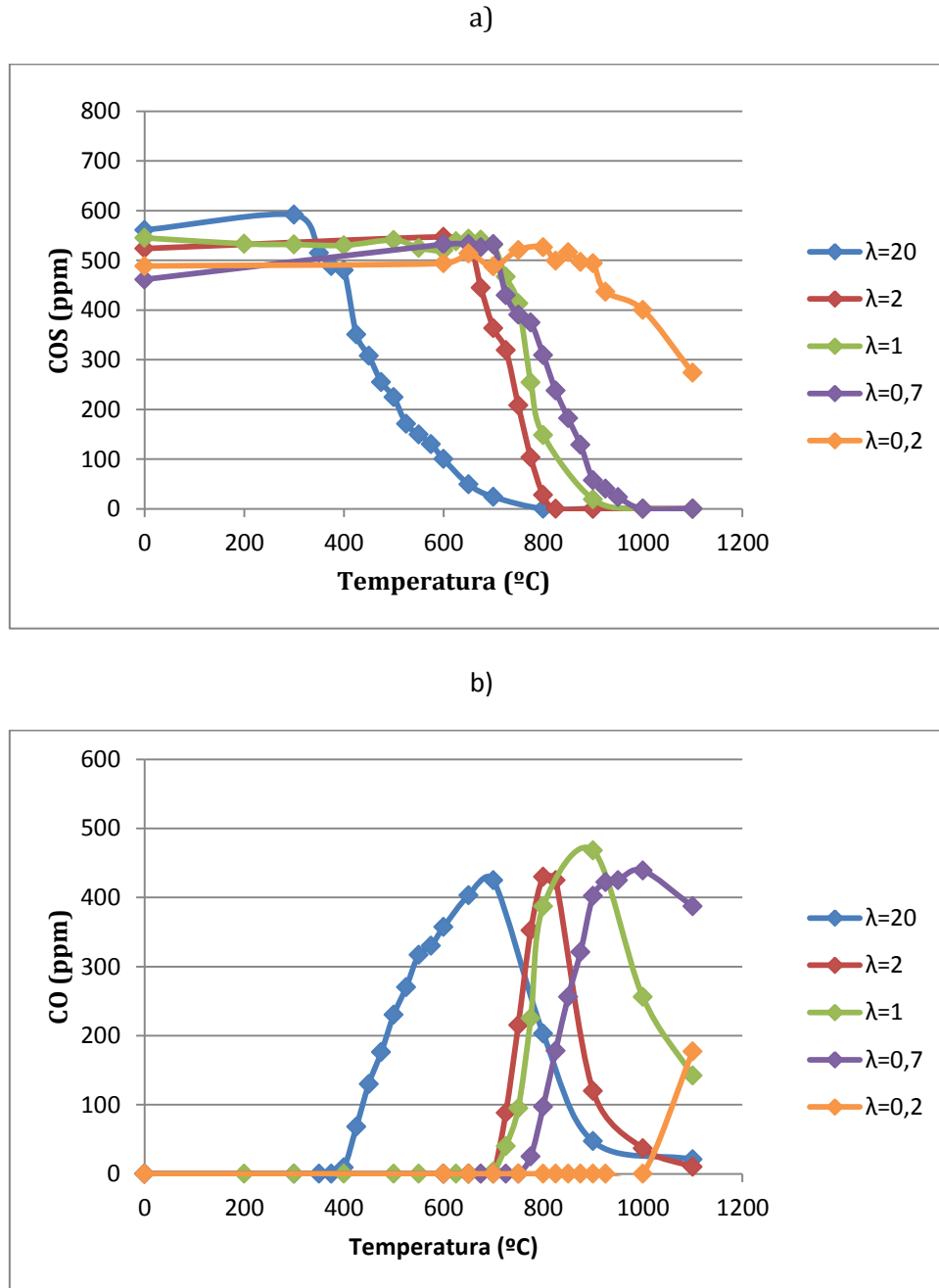
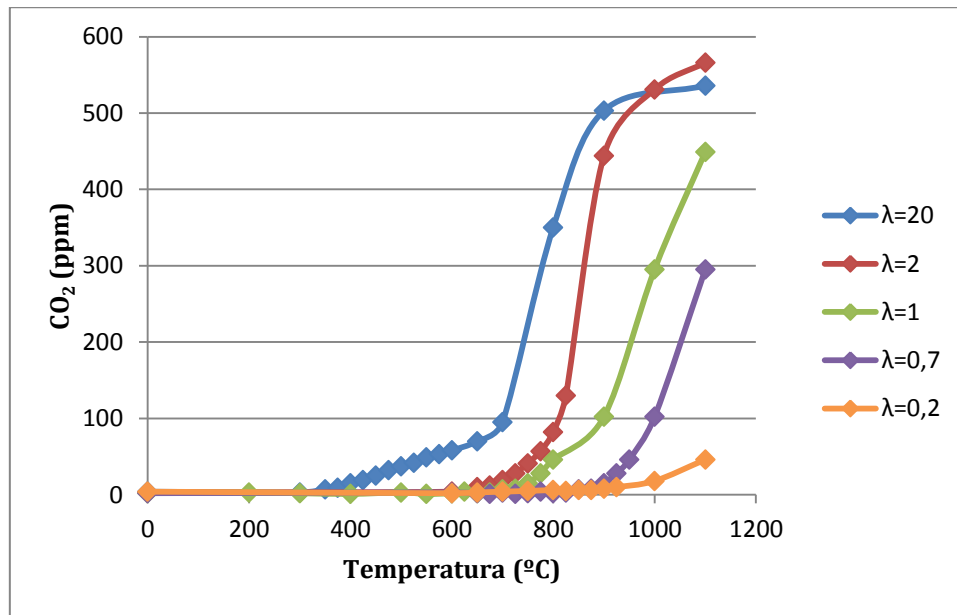


Figura 4.8 Influencia de la relación de exceso de aire (λ) en la oxidación de COS . Experimentos E11, E13, E15, E17 y E19 en Tabla 3.1.

c)



d)

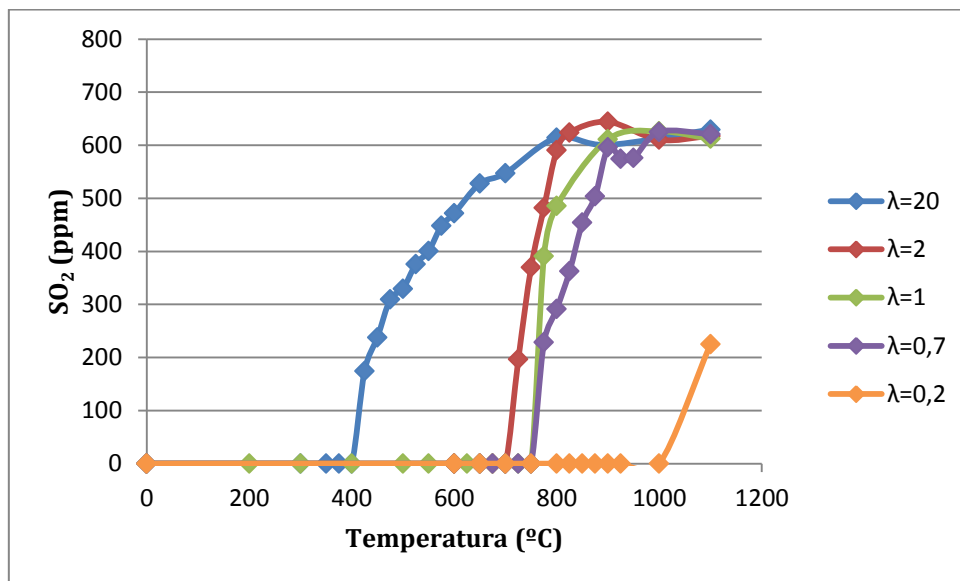


Figura 4.8 Continuación.

Como se puede observar en la Figura 4.8^a, la conversión del COS es del 100 % para todas las estequiometrías estudiadas excepto en el caso de condiciones muy reductoras ($\lambda=0.2$), ya que el defecto de oxígeno en la mezcla limita la cantidad de radicales O, principales radicales del mecanismo, disponibles para la reacción, reduciendo la cantidad de COS reaccionado. Para el resto de los casos donde se consigue la conversión total del COS, conforme se aumenta la relación estequiométrica, es decir la concentración de oxígeno en la corriente en la entrada, la reacción comienza a menores temperaturas.

En cuanto a la evolución de los productos de reacción cuantificados, el SO_2 aumenta su concentración de forma paralela al consumo de COS. Por su parte en cuanto al CO y el CO_2 se observa, al igual que en el caso del SO_2 , que la formación de CO es inmediata a la desaparición del CS_2 . Conforme aumenta la temperatura de reacción, el CO se va

transformando en CO_2 . Así el CO alcanza un máximo, en todos los casos, a menor temperatura conforme mayor es la relación estequiométrica. Por último, el CO_2 aumenta al disminuir el CO hasta alcanzar un valor estable.

La Figura 4.9 muestra los principales caminos de reacción involucrados en la conversión del COS en función de la relación de exceso de aire (λ). Este análisis ha sido realizado para las temperaturas a partir de las cuales empieza a producirse la conversión del COS .

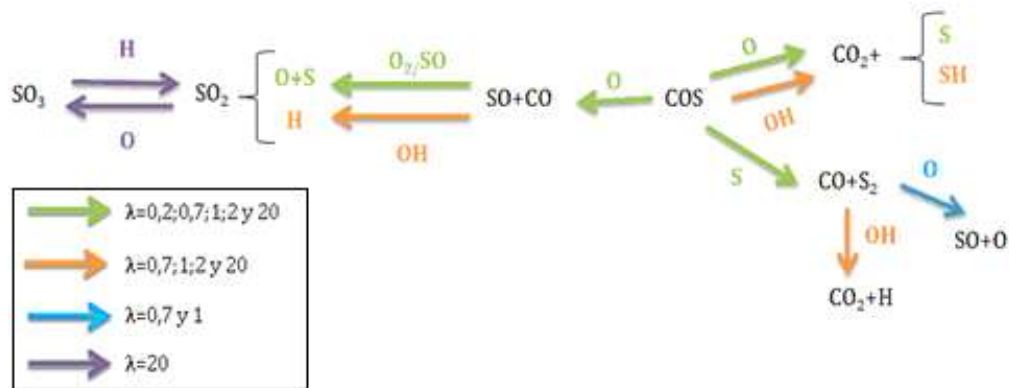


Figura 4.9 Principales caminos de reacción involucrados en la conversión de COS . Influencia de la relación de exceso de aire (λ).

Como se observa en la Figura 4.9 la reacción del COS transcurre mediante su interacción con radicales libres, los más importantes son O , S y OH , estos resultados coinciden con los presentados por Cullis y Mulcahy (1972), que proponen un mecanismo donde los radicales más importantes son los mencionados anteriormente y las especies intermedias más destacadas son S y SO . Estos radicales interaccionan con el COS para formar distintos intermedios de reacción, las cuales pueden sufrir diferentes reacciones hasta convertirse en los productos finales. Los compuestos intermedios más importantes que muestra el análisis de los caminos de reacción han sido: SO , S_2 y S . Los caminos de reacción se mantienen similares para las diferentes relaciones estequiométricas excepto para condiciones muy reductoras y muy oxidantes. En el caso de $\lambda = 0,2$ donde existe defecto de oxígeno, se ve reducida la cantidad de radicales disponibles para reaccionar limitándose la conversión de COS . Para $\lambda = 20$ (condiciones muy oxidantes) la diferencia viene marcada por la relación existente entre SO_2 y SO_3 [Cullis y Mulcahy, 1972].

4.2.3 Influencia de la presencia de NO

La última de las condiciones de operación estudiada es la presencia de NO . Para determinar las posibles interacciones entre el COS y el NO se ha analizado la evolución de las principales especies cuantificadas a la salida del reactor en función de la temperatura al igual que en el caso de sin presencia de NO .

Como ejemplo representativo se han tomado los resultados de la oxidación de COS en presencia de NO para condiciones oxidantes ($\lambda = 2$), en el intervalo de temperaturas considerado en este estudio. Los principales resultados se muestran en la Figura 4.10. Además se han incluido en la Figura 4.10 los resultados teóricos que se han obtenido mediante la simulación del mecanismo cinético-químico.

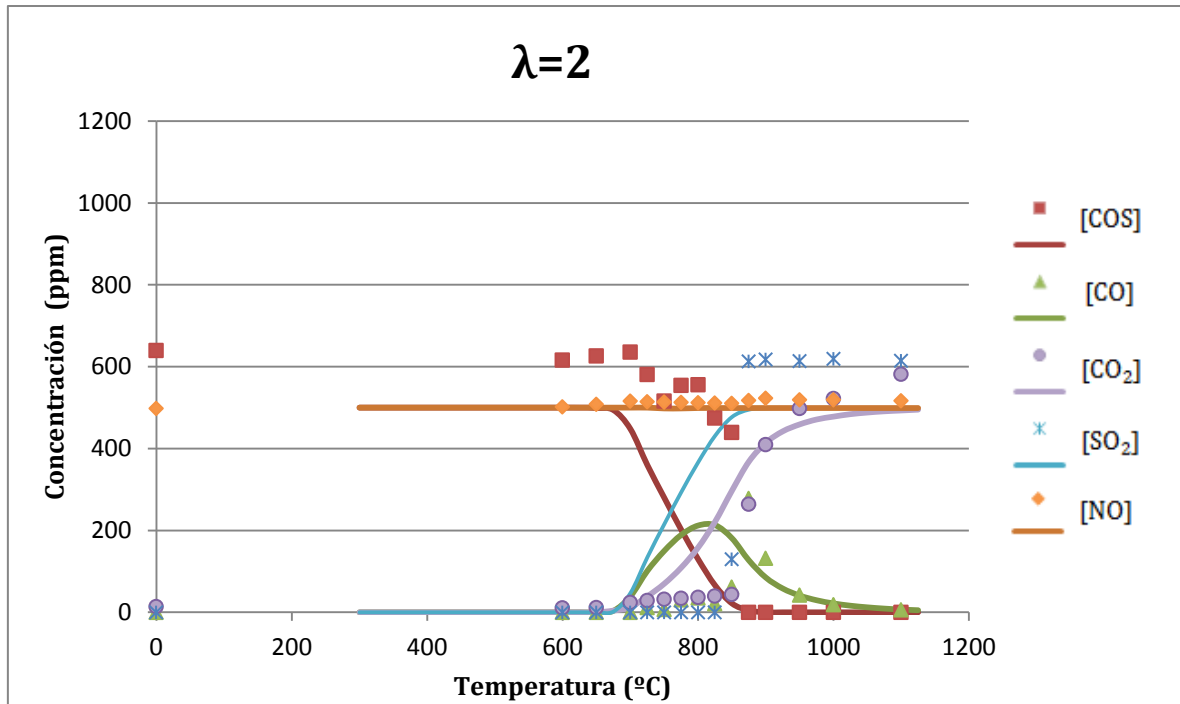


Figura 4.10 Influencia de la presencia NO en la concentración de las principales especies cuantificadas a la salida del reactor: COS, SO₂, CO, CO₂, NO. Condiciones oxidantes, $\lambda=2$. Experimento E12 en Tabla 3.1.

Los resultados de la Figura 4.8, muestran, en general, la misma tendencia para los datos simulados y experimentales. Analizando de forma individual la evolución de la concentración de cada uno de los compuestos se ha observado que el modelo predice un comportamiento similar para el CS₂ que los datos experimentales al consumirse, siendo en el caso del modelo un descenso más gradual que experimentalmente. Por lo tanto, el resto de los compuestos siguen el mismo comportamiento al formarse los productos también de forma más paulatina en el modelo, como es lógico, ya que la formación de productos es paralela a la desaparición de reactivo.

La reacción comienza alrededor de los 825 °C, disminuyendo bruscamente la concentración de COS y alcanzando la conversión del 100 % a los 875 °C. Por otra parte, los principales productos obtenidos, SO₂, CO y CO₂, comienzan a formarse alrededor de los 825 °C, cuando comienza la reacción. La concentración de CO va aumentando hasta alcanzar su máximo aproximadamente a los 875 °C, al superar esta temperatura va decreciendo al verse favorecida la formación CO₂. Así, la concentración de CO₂ inicialmente va aumentando ligeramente con la temperatura a lo largo de todo el experimento, hasta alcanzar la temperatura de 900 °C, a partir de la cual su concentración aumenta de forma más acusada, como se ha comentado anteriormente, hasta alcanzar la temperatura final (1100 °C). En cuanto al SO₂ se forma bruscamente cuando comienza la reacción, posteriormente aumenta ligeramente hasta que se ha consumido todo el COS, momento en el que se estabiliza. Por último, se ha observado que, la concentración de NO permanece aproximadamente constante a lo largo de todo el experimento lo cual indica que no interviene directamente en la reacción de oxidación del COS.

A continuación, a modo de ejemplo, se representa el perfil de concentraciones de las especies más importantes cuantificadas en el proceso de oxidación de COS en presencia y ausencia de NO para condiciones reductoras ($\lambda=0,7$), estequiométricas ($\lambda=1$) y oxidantes ($\lambda=2$). De esta forma se puede analizar de forma más clara el efecto de la presencia de NO.

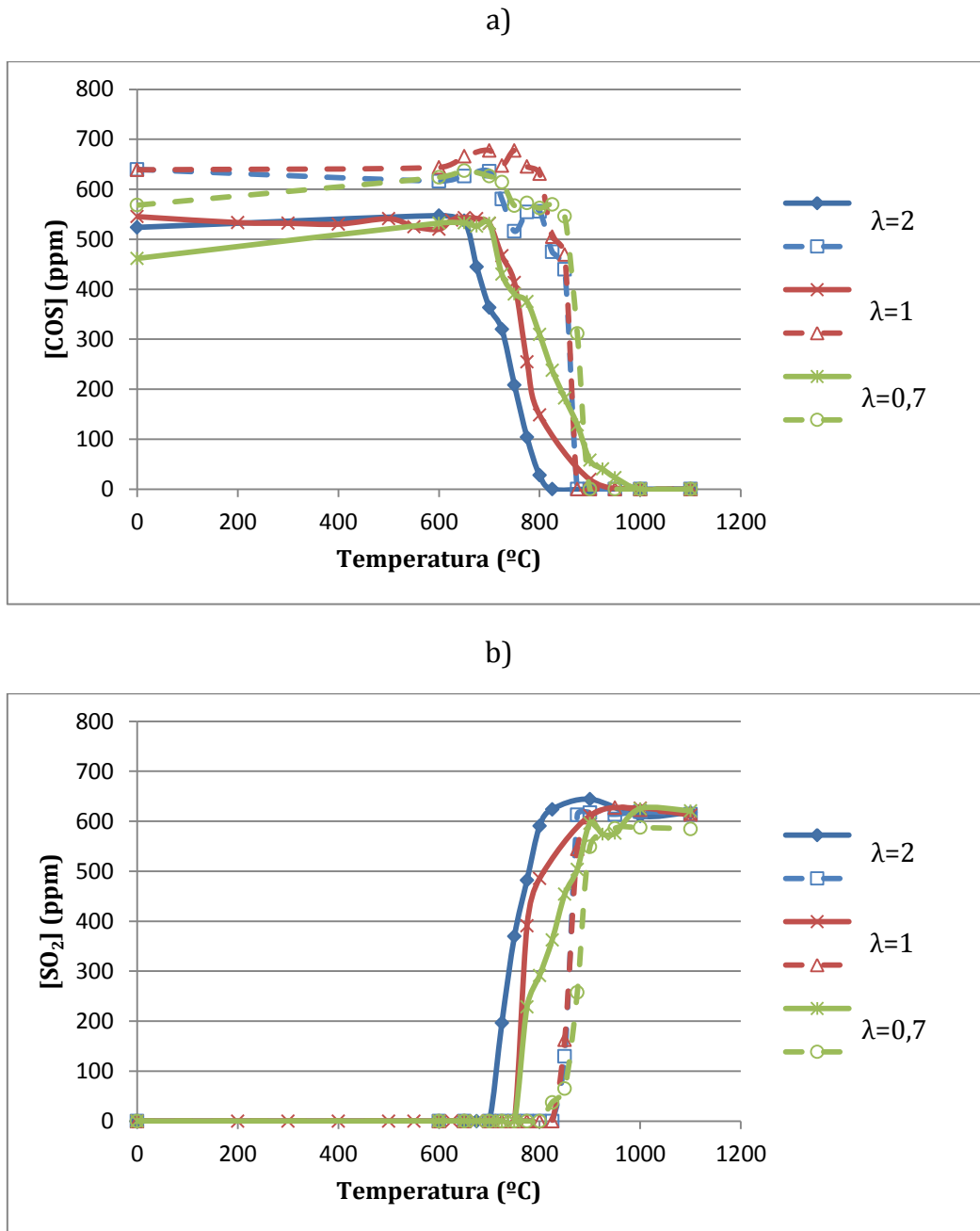
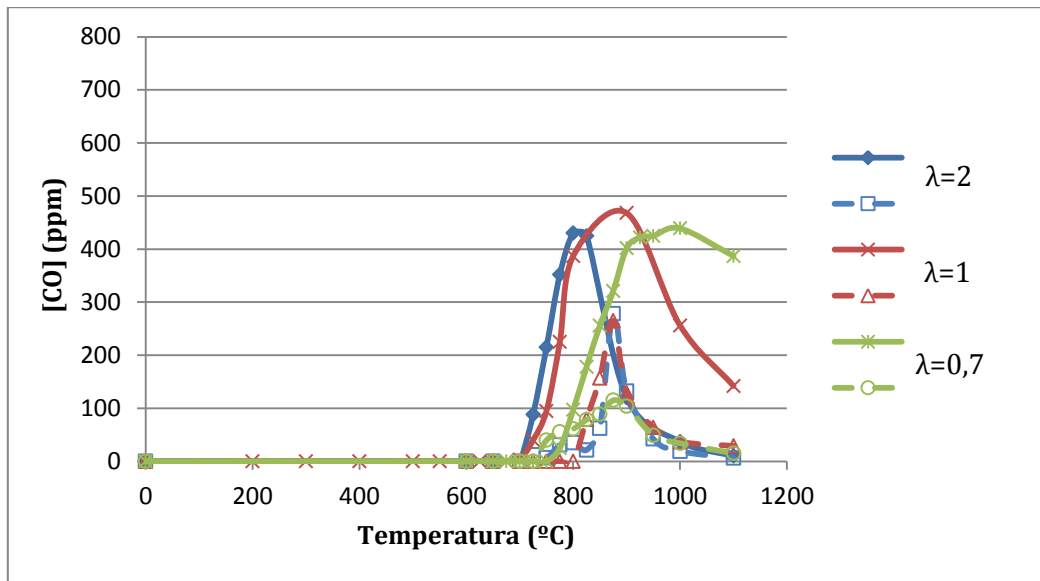


Figura 4.11 Influencia de la relación de exceso de aire (λ) en oxidación de COS en presencia de NO. Para las condiciones estequiométricas $\lambda=2$, 1 y 0.7. Comparación entre los resultados experimentales sin presencia de NO (línea continua) y con presencia de NO (líneas discontinuas).

c)



d)

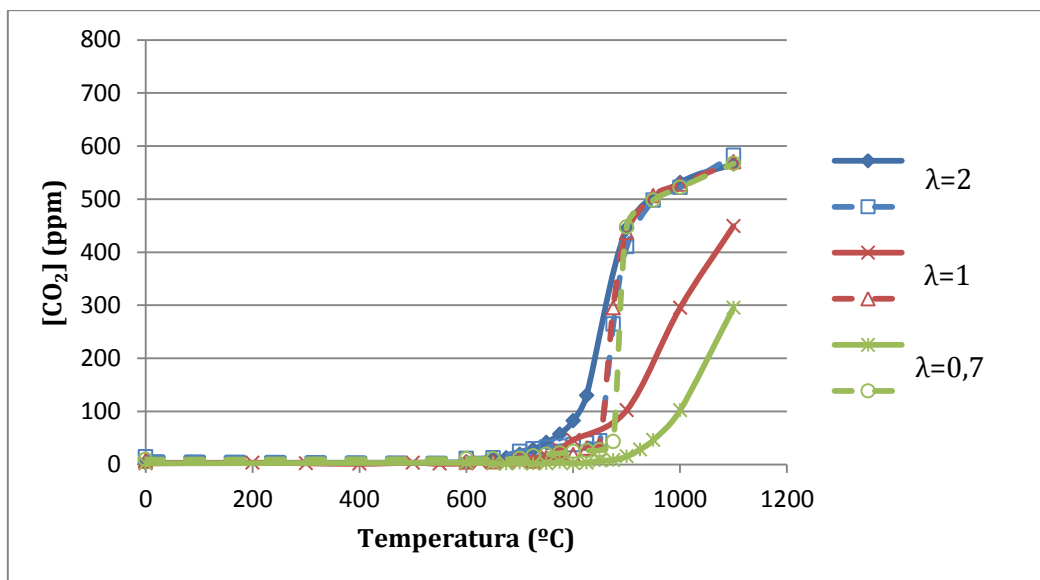


Figura 4.11 Continuación

Analizando los resultados mostrados en la Figura 4.11 se puede concluir en que, al igual que ocurría en el caso del CS_2 , la presencia de NO desplaza el comienzo de la reacción del COS a mayores temperaturas con un efecto más acusado conforme aumenta λ . Este hecho puede deberse a que el NO a pesar de no mostrar una reacción neta, de los radicales libres presentes en el medio de reducción puede interferir en la formación de los radicales e intermedios de reacción a través de la modificación de los radicales libres presentes en el medio de reacción. En la Figura 4.12 se han representado los caminos de reacción principales por lo que se podrán determinar estas interacciones. Además al retardar el comienzo de la reacción se favorece la oxidación de CO a CO_2 , al encontrarnos a mayores temperaturas. En este contexto, se puede observar como el máximo de concentración de CO es inferior en presencia de NO, mientras que el máximo de concentración de CO_2 es superior en estos casos. Sin embargo, las tendencias no se ven modificados por la presencia de NO, ya que realmente la cantidad de NO permanece invariable de forma que

se ven modificados los radicales o ciertos productos intermedios pero en ningún caso se ven afectadas las especies finales, a excepción de que su generación se ve retardada como se ha explicado anteriormente.

A continuación se detallan en la Figura 4.12 los caminos preferenciales de reacción involucrados en el proceso de oxidación del COS en presencia de NO, los cuales nos han mostrado valiosa información para comprender mejor las posibles interacciones entre ambos compuestos.

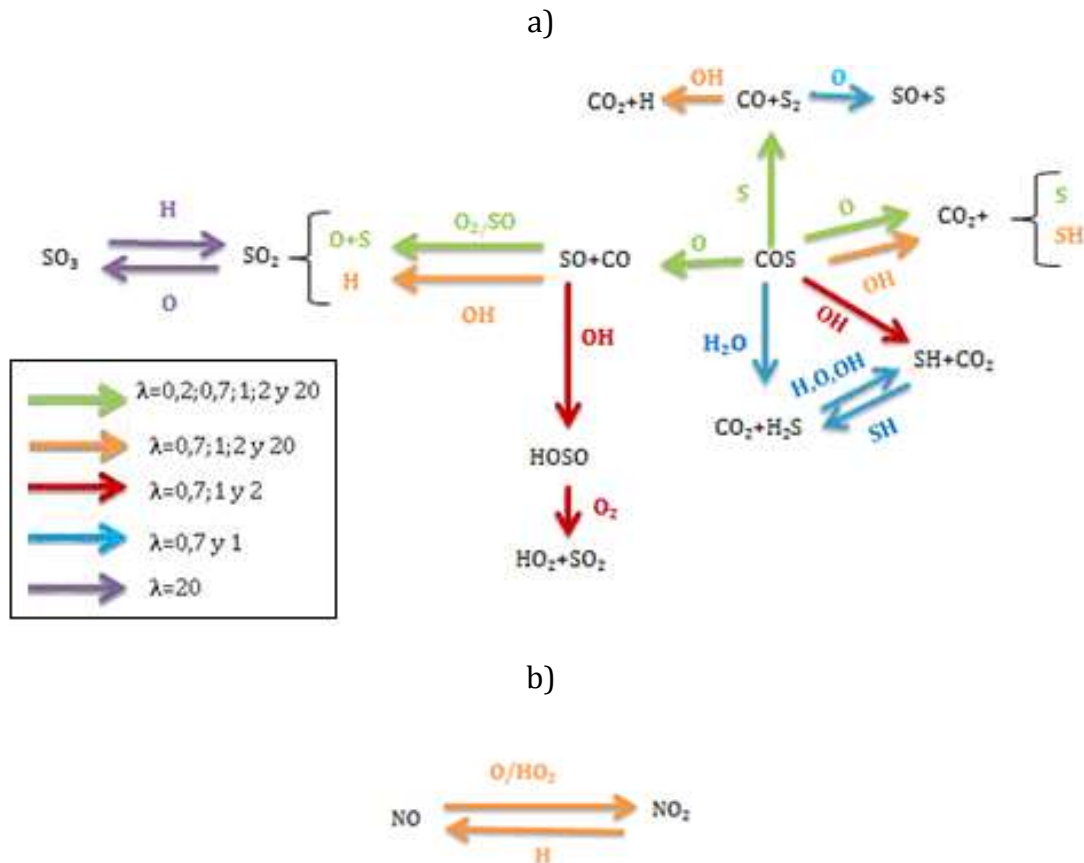


Figura 4.12 Principales caminos de reacción para la conversión de COS en presencia de NO. Influencia de la relación de exceso de aire (λ).

Se puede observar en la Figura 4.12.a como la presencia de NO da lugar a la formación de otros intermedios de reacción (HOSO, HO₂, SH, H₂S) además de los ya identificados en el proceso de oxidación de COS en ausencia de NO (SO, S₂, S, CS), sin embargo los productos finales no varían significativamente. La Figura 4.12.b muestra como el NO reacciona principalmente con los radicales O, HO₂ y H para dar el equilibrio con NO₂. En este caso la influencia del NO también varía significativamente en función de la relación estequiométrica. En condiciones muy reductoras no influye, pero conforme las condiciones son más oxidantes su influencia se hace patente con la formación de los intermedios de reacción anteriormente mencionados.

4.3 Comparación del proceso de oxidación de CS₂ y COS

Se ha estudiado el proceso de oxidación del CS₂ y COS, identificando los principales productos de reacción y analizando los caminos de reacción que llevan a la formación de los mismos. Por lo que llegado a este punto se ha considerado interesante el realizar un análisis de las principales diferencias y similitudes que presentan ambos procesos. Para llevar a cabo esta comparación, en la Figura 4.13 se representan los perfiles de

concentración de los principales productos cuantificados a la salida del reactor en función de la temperatura, obtenidos en la oxidación de CS_2 y COS , respectivamente, para condiciones oxidantes ($\lambda=2$).

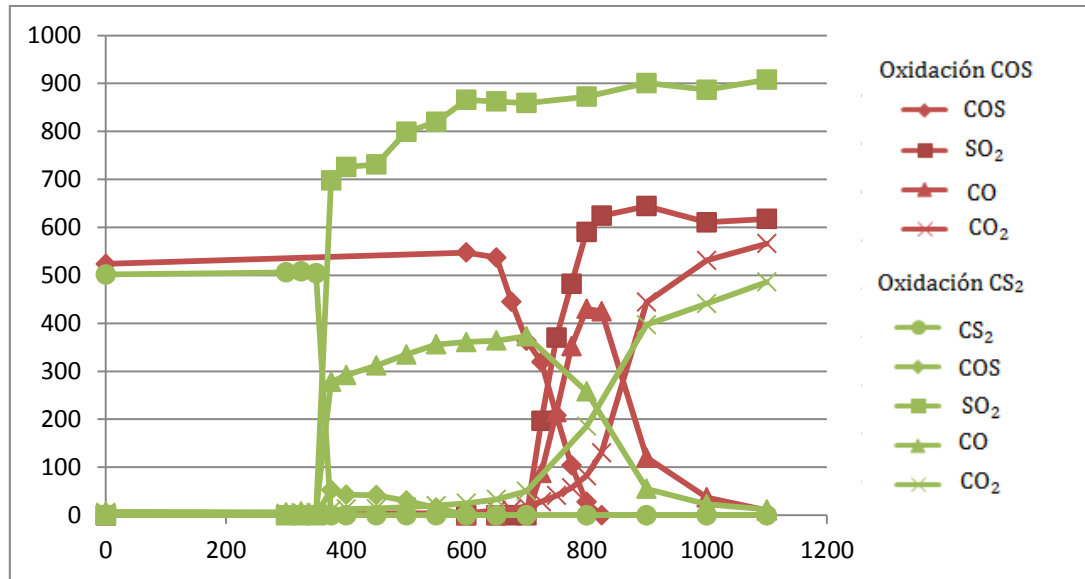


Figura 4.13 Oxidación de CS_2 y COS en condiciones oxidantes ($\lambda=2$)

Comparando el proceso de oxidación de ambos reactivos, CS_2 y COS , se puede observar en la Figura 4.13 que el CS_2 es un compuesto más reactivo que el COS , ya que la reacción del CS_2 comienza a una menor temperatura que en el caso del COS . Este hecho es independiente de la relación estequiométrica. Esta alta reactividad se debe principalmente a la mayor disponibilidad de los átomos de azufre [Cullis y Mulcahy, 1972], es decir comparando las reacciones de oxidación principales de ambos compuestos (r.4.1 y r.4.2).



La reacción de oxidación del CS_2 se produce hasta 100 veces más rápidamente que en el caso del COS . Esta misma tendencia se ha observado experimentalmente, ya que las tendencias de los perfiles de los compuestos participantes son similares, siendo más paulatina la desaparición del COS comparado con la del CS_2 .

Los principales productos de reacción son los mismos para ambos casos (CO , CO_2 , SO_2) pero de acuerdo a lo comentado anteriormente la formación de los mismos en el caso del CS_2 es más brusca y a menores temperaturas que para el caso del COS .

Comparando los caminos de reacción principales de cada uno de los reactivos, se han observado tanto diferencias como puntos en común. Por una parte, durante la oxidación del CS_2 se forman más compuestos intermedios, principalmente el CS , únicamente participa en la oxidación del CS_2 , y el mismo COS . Por otra parte, el COS presenta una relación entre el SO_2 / SO_3 en condiciones muy oxidantes, esto se podría explicar al tener una mayor disponibilidad de radicales, al formarse un menor número de intermedios de reacción. Estos radicales libres pueden interaccionar con el SO_2 formado en la reacción para dar SO_3 y viceversa, el SO_3 reacciona para dar SO_2 . En cuanto a los puntos en común cabe destacar que las reacciones de ambos compuestos transcurren principalmente por interacción con radicales O y S , formando intermedios de reacción comunes a ambos compuestos como el SO , S_2 y S .

Capítulo 5:

Conclusiones

5.CONCLUSIONES

Se ha estudiado el proceso de oxidación de los compuestos de azufre, CS_2 y COS , en un reactor de cuarzo, flujo pistón, a presión atmosférica, en el intervalo de temperaturas que abarca desde temperatura ambiente a 1100°C . Se han analizado las diferentes estequiometrías para trabajar en condiciones muy oxidantes ($\lambda=20$), condiciones oxidantes ($\lambda=2$), estequiométricas ($\lambda=1$), reductoras ($\lambda=0,7$) y muy reductoras ($\lambda=0,2$). Además se ha analizado la interacción de NO con los compuestos estudiados, para así poder determinar las posibles interacciones que se pudieran producir entre estos compuestos, en una posible convivencia en la cámara de combustión.

Los resultados obtenidos han sido analizados mediante un modelo cinético-químico de reacción, procedente de bibliografía y, que nos ha permitido obtener las concentraciones de salida de los compuestos principales estudiados en los distintos experimentos. Además de permitirnos determinar los caminos preferenciales de reacción por los que transcurren los procesos de oxidación del CS_2 y COS para diferentes condiciones de operación.

Las principales conclusiones extraídas del presente proyecto son las siguientes:

- En relación a la temperatura de operación, la conversión tanto del CS_2 como COS aumenta conforme la temperatura aumenta. En ambos casos generalmente se alcanza una temperatura a partir de la cual la reacción transcurre bruscamente, consumiéndose rápidamente los reactivos. La excepción es en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$) en la que no se alcanza el 100 % de la conversión. Los principales productos de reacción cuantificados en ambos casos han sido SO_2 , CO y CO_2 . Cabe destacar que en determinadas condiciones de operación ha aparecido el COS como intermedio de reacción en la oxidación del CS_2 .
- La estequiometría considerada ($\lambda=20, 2, 1, 0,7$ y $0,2$) influye directamente en la conversión de los compuestos estudiados y por tanto, en la temperatura de inicio de la reacción, siendo esta menor cuanto mayor es la estequiometría λ . El único caso en el que no se completa la oxidación es en condiciones muy reductoras ($\lambda=0,2$), para el resto de los casos se alcanza una conversión del 100 %.
- La presencia de NO no modifica la formación de los productos principales, pero si retrasa el comienzo de la reacción al estar involucrado reacciones intermedias, mostradas en los caminos principales de reacción. Esta influencia es más apreciable conforme aumenta la estequiometría (λ). Independientemente de la estequiometría considerada y del reactivo involucrado, CS_2 o COS , no se ha observado una reducción neta de NO .
- Al comparar proceso de oxidación de ambos compuestos, CS_2 y COS , se ha observado que el CS_2 es un compuesto más reactivo que el COS , ya que en las mismas condiciones de operación el CS_2 comienza a reaccionar a menores temperaturas que el COS para todas las estequiometrías consideradas.
- El mecanismo basado en la bibliografía y desarrollando en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) se ajusta en general de manera satisfactoria a los datos experimentales del presente proyecto al seguir las mismas tendencias de los elementos participantes en la reacción.

Capítulo 6:

Bibliografía

6. BIBLIOGRAFÍA

Abián, M., Giménez-López, J., Bilbao, R., A., Alzueta, M.U., (2010), Effect of different concentration levels of CO₂ and H₂O on the oxidation of CO: Experiments and modeling. Proceedings of the Combustion Institute, 33, 317-323.

Alzueta, M.U., Borruely, M., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R., (2008), An experimental and modeling study of the oxidation of acetylene in a low reactor. Combustion and Flame, 152, 377-386.

Azatyán, V.V., (2003), The Role of a Reaction of Direct Substitution for a sulfur atom in the CS₂ Molecule in the Combustion of Carbon Disulfide With Oxygen. Kinetics and Catalysis, 44, 459-462.

Clark, P.C., Dowling, N.I., Huang, M., Svrcek, W.Y., Monnery, W.D, (2001), Mechanisms of CO and COS Formation in the Claus Furnance, Industrial and Engineering Chemistry, 40, 497-508.

Cullis, C.F., Mulcahy, M.F.R., (1972), The Kinetic of combustion of gaseous sulphur compounds. Combustion and Flame, 18, 225-292.

Díez, F.B, Tenías, J.M, Hoyos, S.P, (1999), Efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud: una introducción. Revista Española de Salud Pública, 73, 109-121.

Dyne, P.J., Ramsay, D.A., (1952), A new band system excited in acetylene. Canadian Journal of Physics, 30, 79-80.

Fenimore, C.P., (1972), Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. Proceedings of the Combustion Institute, 13, 373-379.

Glanborg, P., Alzueta, M.U., Dam-Johansen, K., Miller, K.J.A., (1998), Kinetic modeling of hydrocarbon/ nitric oxide interactions in a flow reactor. Combustion and Flame, 115, 1-27.

Gordon, S., McBride, B.J., (1971), Computer program for calculation of complex chemical equilibrium composition, rocket performance, incident and reflected shocks and chapman-jouguet detonations, NASA Report TM-4513

Grupo EMECAM, (1999), El proyecto EMECAM: estudio multicéntrico español sobre la relación entre la contaminación atmosférica y la mortalidad. Antecedentes, participantes, objetivos y metodología. Rev. Esp. Salud Pública, 73, 165-175.

Karan, K., Behie, L.A., (2003), CS₂ Formation in the Claus Reaction Furnace: A Kinetic Study of Methane-Sulfur and Methane-Hydrogen Sulfide Reactions. Industrial and Engineering Chemistry, 43, 3304-3313.

Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A., (1991), The Chemkin Thermodynamic Database. Sandia Report SAND87-8215 (1991 update), Sandia National Laboratories, Livermore.

Lutz, A., Kee, R.J., Miller, J.A., (1990), Senkin: a fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis. Sandia National Laboratories. Report SAND87B-8248, Livermore.

McGarvey, J.J., McGrath, W.D., (1964), Kinetic Spectroscopy in the Vacuum Ultra-Violet Region. I. The Dissociation Energy of SO and the Combustion of Hydrogen Sulphide, Carbon Disulphide and Carbonyl Sulphide. Proceedings of the Royal Society of London, 278, 490-504.

Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2012, secretaría de estado de medio ambiente dirección general de calidad y evaluación ambiental y medio natural. Inventario de emisiones a la atmósfera de España edición 2012 (serie 1990-2010) sumario de resultados de acidificadores, eutrofizadores y precursores del ozono.

Nelson, P.F., Buckley, A.N., Kelly, M.D., (1992), Functional forms of nitrogen in coals and the release of coal nitrogen as NO_x precursors (HCN and NH₃). Proceedings of the Combustion Institute, 24, 1259-1267.

Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. <http://www.boe.es/boe/dias/2011/01/29/pdfs/BOE-A-2011-1645.pdf>.

Roemer, W., Hoek, G., Brunerkeef, B.,(2000), Pollution effects on asthmatic children in Europe, the PEACE study. Clinical and Experimental Allergy, 30, 1067-1075.

Skjoth-Rasmussen, M.S., Glanborg, P., Ostberg, M., Johannessen, J.T., Livbjerg, H., Jensen, A.D., Christensen, T.S., (2004), Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation on methane in a laminar flow reactor. Combustion and Flame, 136, 91-128.

Wark, K., Warner, C.F., (2006), Contaminación del Aire: Origen y Control. México. Ed. *Noriega Editores*.

Wright, F.J, (1960), Flash photolysis of carbon disulfide and its photochemically initiated oxidation. Journal of Physical Chemistry, 64, 1648-1652.

Zeldovich, J., (1946), The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. Acta Physicochimica, 21, 577-628.

Otras Fuentes:

Atmosphere, Climate & Environment Information Programme. Encyclopedia of atmospheric environment. <http://www.ace.mmu.ac.uk/eae/>.

Glynn, J.H., Ingeniería Ambiental (2ª ed), 1999.

Sesa. Acerca de la salud y la contaminación atmosférica. Sociedad española de sanidad ambiental. <http://sanidadambiental.com/>.